

# **Lipophile fluoreszierende Nanostrukturen in hydrophiler Phase**



**Tim Pust  
2009**

**Dissertation zur Erlangung**

**des**

**Doktorgrades**

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München



**Lipophile fluoreszierende Nanostrukturen  
in hydrophiler Phase**

Tim Pust

aus

München

**2009**

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Professor Dr. Heinz Langhals betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, am 04. November 2009



---

Tim Pust

Dissertation eingereicht am 04. November 2009

1. Gutachter: Professor Dr. Heinz Langhals

2. Gutachter: Professor Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am 17. Dezember 2009

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2007 bis Dezember 2009 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals. Einen besonderen Dank möchte ich ihm für die interessante Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung in fachlichen Fragen, das entgegengebrachte Vertrauen und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum aussprechen.

Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats, für die er sich trotz zeitlicher Engpässe bereiterklärte.

Besonderer Dank gilt auch meinen Arbeitskollegen Simon Kinzel, Andreas Obermeier und Andreas Esterbauer, die mich durch die Höhen und Tiefen des Laboralltags begleitet haben und mir sowohl in fachlichen als auch privaten Fragestellungen stets hilfreich zur Seite gestanden sind. Sie haben mich außerdem durch die geleisteten Korrekturarbeiten engagiert in der letzten Phase meiner Doktorarbeit unterstützt.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Praktikanten Alexander Hofer, Dominik Allgäuer und Andreas Steib bedanken, die durch ihr motiviertes Arbeiten maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Arbeitskollegen danke ich für das kollegiale und freundliche Betriebsklima. Speziell möchte ich meinen Laborkollegen Ana Varja, Beata Oginski, Andreas Walter und Bernd Böck danken, die mit ihrer humorvollen Art den Arbeitsalltag kurzweilig gestaltet haben.

Dank gilt auch meinen ehemaligen Kollegen Oswald Krotz, Maximilian Rauscher, Simon Poxleitner, und Armin Pfreintner von denen ich viel lernen konnte und die mir auch nach ihrer Promotion immer wieder hilfreich zur Seite standen.

Ebenso möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Departments Chemie bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere Frau Gertrud Käser und Herr Robert Eicher (mikroanalytisches Labor), Herr Michael Gayer (Chemikalienausgabe), Herr Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler (Kernresonanzspektroskopie) sowie Herr Dr. Werner Spahl, Herr Armin Andres und Frau Sonja Kosak (Massenspektroskopie) sind von zentraler Bedeutung gewesen.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Tante Monika di Bernardo und meiner Großmutter Elisabeth Hoffmann bedanken, die mir stets den Rücken gestärkt haben.

Meiner Freundin Patricia Binderer danke ich von ganzem Herzen für die entgegengebrachte Geduld und Unterstützung während meiner Promotion.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern Ursula und Dr. Detlev Pust die durch ihre Unterstützung mein Studium sowie die Promotion ermöglicht haben. Sie haben an mich geglaubt und waren immer für mich da.

*„Nur wenige wissen, wie viel man wissen muss,  
um zu wissen, wie wenig man weiß.“*

Werner Heisenberg

1	Einleitung .....	1
1.1	Farbmittel .....	1
1.2	Perylenfarbstoffe .....	2
1.3	Funktionale Perylenfarbstoffe .....	3
1.4	Perylenfarbstoffe in polaren Medien .....	4
1.5	Perylenfarbstoffe als Dispersionskolloid in wässriger Phase .....	5
1.6	Problemstellung .....	6
2	Theoretischer Teil .....	7
2.1	Synthese der unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe .....	7
2.1.1	Synthese der Farbstoffvorläufer .....	7
2.1.2	Synthese verschiedener Perylenfarbstoffe mit terminaler Hydroxylgruppe .....	9
2.1.3	Synthese von Perylenfarbstoffen mit terminaler Mehrfachbindung .....	14
2.1.4	Synthese von unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit stark polarisierbaren Substituenten .....	17
2.1.5	Derivatisierung der unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe .....	24
2.2	Synthese von Perylenfarbstoffen mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz .....	33
2.2.1	Synthese von bathochrom verschobenen Perylenfarbstoffen mit Ketimingruppe .....	35
2.2.2	Derivatisierung des Perylenfarbstoffs 48 über eine 1,3-Dipolare Cycloaddition .....	43
2.3	Perylenfarbstoffe in wässriger Phase .....	50
2.3.1	Einleitung .....	50
2.3.2	Kolloide Systeme in wässriger Phase .....	52
2.3.3	Dispersität der Assoziationskolloide in wässriger Phase .....	54
2.3.4	Perylenfarbstoffe als Assoziationskolloid in wässriger Phase .....	55
2.3.5	Unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe als Assoziationskolloid in wässriger Phase .....	57
2.3.6	Symmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe als Assoziationskolloid in wässriger Phase unter Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Detergenz .....	65
2.3.7	Perylenfarbstoffe mit Hydroxylgruppen als Assoziationskolloid in wässriger Phase unter Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Detergenz .....	71
2.3.8	Unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit terminaler Mehrfachbindung als Assoziationskolloid in wässriger Phase unter Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Detergenz .....	77

2.3.9	Unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit stark polarisierbaren Harnstoffgruppen als Assoziationskolloid in wässriger Phase unter Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Detergenz .....	81
2.3.10	Farbstoffdotierte Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der über kupferkatalysierte 1,3-Dipolare Cycloadditionen erhaltenen Perylenbisimide in wässriger Phase .....	85
2.3.11	Farbstoffdotierte Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der über nucleophile Substitutionsreaktionen erhaltenen Perylenbisimide in wässriger Phase .....	89
2.3.12	Farbstoffdotierte Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der bathochrom verschobenen Perylenbisimide in wässriger Phase .....	92
2.3.13	Einfluss des Konzentrationsverhältnisses von Dispergiertmittel und Dispersionsmedium auf das optische Verhalten der Nanodispersionen .....	95
2.3.14	Partikelgrößenbestimmung der beschriebenen farbstoffdotierten Nanodispersionen mittels dynamischer Lichtstreuung .....	97
2.3.15	Nano pH-Indikator .....	101
2.4	Derivatisierung wasserlöslicher Polymere mit Perylenfarbstoffen .....	105
2.4.1	Derivatisierung des Polyvinylalkohols .....	107
2.4.2	Synthese von schaltbaren Nanomaschinen .....	111
2.4.3	Partikelgrößenbestimmung der mit Perylenfarbstoff derivatisierten Polyvinylalkohole in wässriger Lösung .....	114
2.5	Synthese eines wasserlöslichen Copolymers aus Acrylsäure und einem Perylenbisimid mit terminaler Doppelbindung .....	116
3	Zusammenfassung .....	122
4	Experimenteller Teil .....	126
4.1	Arbeitstechnik .....	126
4.2	Trennverfahren .....	127
4.3	Optische Spektroskopie .....	129
4.4	Analytik .....	131
4.5	Reagenzien und Lösungsmittel .....	133
4.6	Synthesevorschriften und Analytik .....	134
4.6.1	2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (2) .....	134
4.6.2	9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i> ]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (3) .....	135



4.6.3	Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (4).....	137
4.6.4	9-(1-Hydroxyethyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i> ]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (5) .....	138
4.6.5	2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxyethyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (6).....	139
4.6.6	2-(1-Hexylheptyl)-9-(6-hydroxypentyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7).....	141
4.6.7	2-(2-Butyl-2-hydroxymethylhexyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (8).....	143
4.6.8	2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxymethyl-2-octyldecyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9).....	145
4.6.9	2-(2,2-Dibutyl-7-hydroxyheptyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (10).....	147
4.6.10	(4-Aminomethylphenyl)methanol (11) .....	149
4.6.11	2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-hydroxymethylbenzyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (12).....	150
4.6.12	5-Chloro-2,2-diphenylpentannitril (13).....	152
4.6.13	Essigsäure-4-cyano-4,4-diphenylbutylester (14) .....	153
4.6.14	5-Amino-4,4-diphenylpentan-1-ol (15).....	155
4.6.15	2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-hydroxy-2,2-diphenylpentyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (16) .....	157
4.6.16	2-(1-Hexylheptyl)-9-prop-2-ynylanthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (17) .....	159
4.6.17	2,2-Dibutylhept-6-ensäurenitrile (18) .....	161
4.6.18	2,2-Dibutylhept-6-enylamine (19) .....	162
4.6.19	2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (20).....	163
4.6.20	9-(Amino)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i> ]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (21).....	165
4.6.21	2-(1-Hexylheptyl)-9-aminoanthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (22).....	166
4.6.22	{9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl}harnstoff (23).....	167
4.6.23	9-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (24) .....	169

4.6.24	{4-[9-(1-Hexyl-heptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl}harnstoff (25).....	171
4.6.25	2-{9-(1-Hexylheptyl)1,3,8,10-tertaoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl}acetamid (26).....	173
4.6.26	<i>N</i> -(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)formamid (27).....	175
4.6.27	<i>N</i> -{4-[9(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2yl-2,3,5,6-tetramethylphenyl]formamid (28).....	176
4.6.28	2-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (29).....	178
4.6.29	3-Azidopropionsäureethylester (30).....	179
4.6.30	3-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-ylmethyl]-4,5-dihydro[1,2,3]triazol-1-yl}propionsäureethylester (31) .....	181
4.6.31	2-(4-Bromomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (32).....	183
4.6.32	2-(4-Azidomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (33).....	185
4.6.33	4-Methyl-1-prop-2-ynylpyridiniumbromid (34) .....	187
4.6.34	3-[(2-Methoxycarbonylethyl)prop-2-ynylamino]propionsäure-methylester (35) .....	188
3.6.35	1-(1-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-ylmethyl]benzyl}-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-yl)-4-methylpyridiniumbromid (36) .....	189
4.6.36	(1-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ; 6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-ylmethyl]benzyl}-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-ylmethyl)harnstoff (37).....	190
4.6.37	3-[(1-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra-[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-ylmethyl]benzyl}-1 <i>H</i> -[1,2,3]-triazol-4-ylmethyl)-(2-methoxycarbonylethyl)amino]propionsäuremethylester (38) .....	191
4.6.38	2-(5-Bromo-2,2-diphenylpentyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (39).....	192
4.6.39	2-{5-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl]-4,4-diphenylpentylamino}acetamid (40) .....	194
4.6.40	2-{5-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl]-4,4-diphenylpentylamino}semicarbazid (41) .....	195

4.6.41	2-{5-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl]-4,4-diphenylpentylamino}thiosemicarbazid (42) .....	196
4.6.42	2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-morpholin-4-yl)-2,2-diphenylpentyl)anthra-[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (43) .....	197
4.6.43	9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2,8,10,15(1 <i>H</i> )-tetraon (47).....	199
4.6.44	9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-thion-8,10,15(1 <i>H</i> )-trion (48) .....	201
4.6.45	9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetrazino[1,6b]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-thion-9,11,16(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> )-trion (49) .....	203
4.6.46	9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetrazino[1,6b]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2,9,11,16(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> )-tetraon (50).....	204
4.6.47	9-(1-Hexylheptyl)-1-(hexyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-thion-8,10,15-trion (51).....	205
4.6.48	9-(1-Hexylheptyl)-1-thia-4,5,7-triazaspiro[2.4]hept-6-en-2-essigsäureethylester[5,6b]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-9,11,16(1 <i>H</i> )-trion (52) .....	207
4.6.49	9-(1-Hexylheptyl)-1-thia-4,5,7-triazaspiro[2.4]hept-6-en-2-trimethylsilyl[5,6b]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-9,11,16(1 <i>H</i> )-trion (52) .....	209
4.7	Synthese der farbstoffdotierten Nanomizellen .....	211
4.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Bomol-4N <sup>®</sup> in wässriger Lösung (AAV I) .....	211
4.7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat in wässriger Lösung (AAV II) .....	211
4.7.3	Fluoreszierender Nano-pH-Indikator .....	218
4.8	Derivatisierung eines Polyvinylalkohols mit Perylenfarbstoffen.....	219
4.8.1	4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzonitril (59).....	219
4.8.2	4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzylamine (60).....	220
4.8.3	4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ; 6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl]benzaldehyd .....	221
4.8.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines funktionalen Polyvinylalkohols über eine polymeranaloge Reaktion (AAV II) .....	223
4.9	Synthese eines Perylen-Acrylsäure-Copolymers .....	225

4.9.1	Acrylsäure-5-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl]pentylester (67).....	225
4.9.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymers (AAV III) .....	227
5	Anhang .....	229
5.1	Nomenklatur.....	229
5.2	Nummerierte Verbindungen.....	230
5.3	Einheiten und Abkürzungen.....	242
5.4	Abbildungsverzeichnis .....	244
5.5	Tabellenverzeichnis.....	248
5.6	Literaturverzeichnis.....	249

# 1 Einleitung

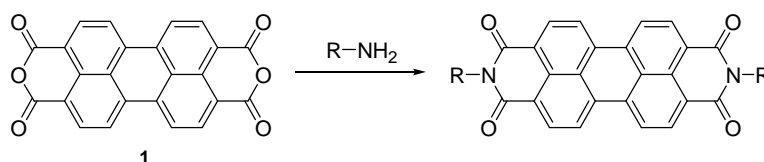
## 1.1 Farbmittel

Als Farbmittel werden alle farbgebenden Stoffe bezeichnet. Sie werden nach DIN 55944 hinsichtlich ihrer chemischen Struktur in anorganische und organische Farbmittel eingeteilt. Während die anorganischen Farbmittel ausschließlich aus Pigmenten bestehen, unterscheidet man bei den organischen Farbmitteln zwischen Pigmenten und Farbstoffen. Farbstoffe sind in ihrem Anwendungsmedium löslich und liegen molekulardispers vor. Pigmente hingegen sind in ihrem Anwendungsmedium unlöslich und liegen als Festkörper in Form von Kristalliten vor <sup>[1]</sup>.

Farbmittel sind seit jeher für die Menschheit von großer Bedeutung. Sie stellen einen bedeutenden Teil unserer Kulturgeschichte dar und werden als Zeichen des Ausdrucks, des ästhetischen Empfindens und der sozialen Stellung eingesetzt. Die ältesten Funde menschlichen Gebrauchs farbiger Pigmente stammen aus der Chauvet-Höhle in Frankreich und wurden auf ein Alter von bis zu 33000 Jahren datiert<sup>[2]</sup>. Natürliche organische Pigmente und Farbstoffe werden seit der Antike zum Färben von Textilien verwendet. So beherrscht der Mensch schon lange die Küpenfärbung mit Indigo, Alizerin und antikem Purpur. Die Naturfarbstoffe sind heute fast vollständig durch synthetisch hergestellte Farbstoffe ersetzt worden. Als erster synthetisch hergestellter Farbstoff gilt die Pikrinsäure von *Woulfe* 1771. Die Grundlage für die Entwicklung der modernen Farbstoffchemie bildete die Entdeckung von Phenol und Anilin im Steinkohleteer 1843 durch *Runge*. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden viele synthetische Farbstoffe entwickelt, welche zum Teil noch heute eingesetzt werden. In dieser Zeit erlangte auch die deutsche Farbstoffindustrie ihre Vormachtstellung, was sich in der Entstehung der Farbstofffabriken *Bayer*, *Höchst*, *BASF* und *Agfa* widerspiegelt. Neben dem klassischen Einsatzbereich der Farbstoffe bei der ästhetischen Gestaltung unseres Alltags sind heutzutage viele technische Anwendungen ohne speziell angepasste Farbstoffe nicht mehr denkbar. In diesem Zusammenhang rücken zunehmend *funktionale Farbstoffe* in den Fokus der Forschung. Es handelt sich hierbei um hochspezifische, genau an ihre Aufgabe und ihren Einsatzbereich angepasste Farbstoffe, welche keinen ästhetischen Zweck erfüllen, sondern für eine technische Anwendung entwickelt wurden.

## 1.2 Perylenfarbstoffe

Die Perylenfarbstoffe wurden erstmals 1913 von *Kardos*<sup>[3]</sup> erwähnt und aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit lange Zeit nur als Küpenfarbstoffe in der Textilfärberei und später als Pigmente eingesetzt. Die ausgeprägte Fluoreszenz der Perylenfarbstoffe blieb wegen ihrer Schwerlöslichkeit lange Zeit verborgen und wurde erst 1959 von *Remy* und *Geissler*<sup>[4]</sup> entdeckt. Das Ausgangsmaterial für alle fluoreszierenden Perylenfarbstoffe stellt das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) dar. Es zeigt aber selbst keine Fluoreszenz, da es als Pigment vorliegt, es ist über einen technischen Prozess aus Acenaphthen zugänglich<sup>[5]</sup>. Durch das Einführen von Substituenten können signifikante Eigenschaften des Farbstoffs wie Löslichkeit und Absorption über einen weiten Bereich variiert werden. Über eine Kondensationsreaktion mit primären Aminen gelangt man zu den Perylenbisimiden, folgend Perylenfarbstoffe genannt.



**Abb. 1:** Synthese von symmetrisch substituierten Perylenbisimiden

Um die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, aliphatische Amine mit Verzweigung in der  $\alpha$ -Position in die Anhydridfunktion des Perylenkerns einzukondensieren. Es werden bevorzugt Amine mit gleichlangen Ketten-Segmenten eingesetzt, da auf diese Weise die Bildung von Diastereomerenpaaren durch das Einführen eines stereogenen Zentrums vermieden wird<sup>[6,7]</sup>.

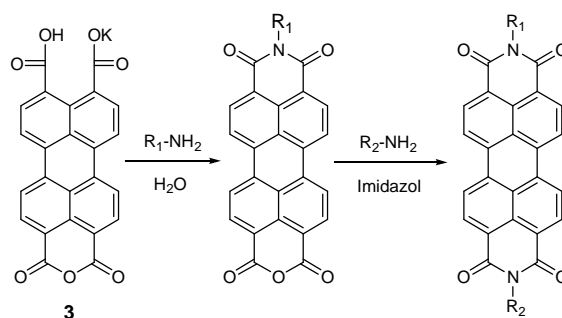
Die so zugänglichen Perylenbisimide stellen in verschiedener Hinsicht ausgezeichnete Farbstoffe dar. Neben einer ungewöhnlich großen Lichtehtheit und Photostabilität zeichnen sie sich durch ihre chemische Beständigkeit und ihre geringe Toxizität aus<sup>[8,9]</sup>. Das 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**2**) ist in diesem Zusammenhang ein herausragender Vertreter der Perylenfarbstoffe, da es außerdem sehr hohe Extinktionskoeffizienten (über  $85000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) sowie eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 % aufweist. Er eignet sich deshalb hervorragend zur Kalibrierung von Absorption- und Fluoreszenzspektrometern und wird nicht zuletzt auch in dieser Arbeit als Standard für die Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten eingesetzt. Der Perylenfarbstoff **2** wird außerdem als Laserfarbstoff und in Fluoreszenzsolarkollektoren eingesetzt<sup>[10,11]</sup>.

Die Perylenbisimide zeichnen sich darüber hinaus durch einen weiteren interessanten strukturellen Aspekt aus. Quantenmechanische Rechnungen haben gezeigt, dass sowohl im LUMO als auch im HOMO des Perylenchromophors eine Knotenebene an den Stickstoffatomen vorliegt<sup>[12]</sup>. Dies hat zur Folge, dass die *N*-Substituenten elektronisch von dem Chromophor entkoppelt sind und keinen Einfluss auf die Farbgebung der Verbindung haben. Somit ist eine Funktionalisierung möglich, ohne die optischen Eigenschaften zu verändern. Außerdem kann durch das Einführen von Substituenten an dem aromatischen Kern oder durch Erweiterung des annelierten aromatischen Ringsystems der Chromophor und damit das Absorptionsverhalten des Farbstoffs gezielt verändert werden<sup>[8,13,14]</sup>.

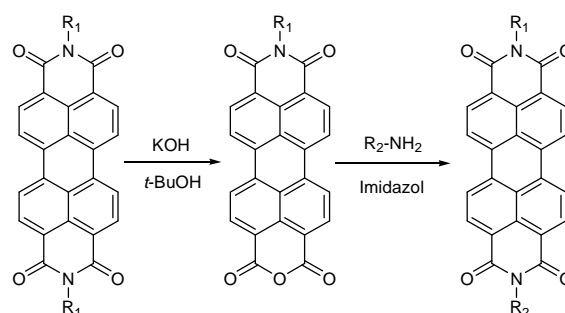
### 1.3 Funktionale Perylenfarbstoffe

Die Synthese von *funktionalen* Perylenfarbstoffen erfordert eine Synthesestrategie, die es ermöglicht, die Peripherie des Chromophors unsymmetrisch zu substituieren. Auf diese Weise ist es möglich, einerseits eine ausreichende Löslichkeit durch einen aliphatischen Substituenten zu gewährleisten, und andererseits den Farbstoff mit einer reaktiven Ankergruppe weiter zu funktionalisieren. So können Substrate über eine kovalente Bindung mit dem Fluoreszenzfarbstoff für analytische Nachweisverfahren, sowie allgemein für biochemische und technische Zwecke, markiert werden<sup>[15]</sup>. Der UV/Vis-Bereich eignet sich hierbei gut für die Untersuchung flüssiger Medien, da in diesem Bereich bei den meisten Flüssigkeiten ein spektrales Fenster vorliegt.

Es haben sich in diesem Zusammenhang zwei Methoden als effizient und vielseitig erwiesen. Die von *Tröster*<sup>[16]</sup> veröffentlichte Variante eignet sich, ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (**3**), das über eine partielle Verseifung von **2** zugänglich ist, ausgezeichnet für den Einbau wasserlöslicher Amine. Der Einbau lipophiler Amine gelingt in Imidazol nach einer von *Langhals*<sup>[17]</sup> vorgeschlagenen Variante ausgehend von **2**.



**Abb. 2:** Synthese unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe nach *Tröster*



**Abb. 3:** Synthese unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe nach *Langhals*

Diese beiden Konzepte konnten erfolgreich genutzt werden, um verschiedene *funktionale* Perylenfarbstoffe mit Ankergruppen zu synthetisieren. So ist es beispielsweise gelungen, Aldehyde oder Hormone mit dem hochempfindlich nachzuweisenden Fluoreszenzfarbstoff zu markieren<sup>[18,19]</sup>.

## 1.4 Perylenfarbstoffe in polaren Medien

Aufgrund der bereits erwähnten geringen Toxizität der Perylenfarbstoffe in Kombination mit der hohen Photostabilität und den hervorragenden Quantenausbeuten, eignen sie sich in besonderem Maße für die Untersuchung von biologischen Systemen *in-vivo* oder *in-vitro*. Außerdem bietet das in biologischen Systemen prädominante wässrige Medium neben der Biokompatibilität diverse weitere Vorteile. Zu nennen sind hier die hohe Wärmekapazität, sowie die nahezu grenzenlose Verfügbarkeit und die geringen Kosten als Lösemittel. Im Gegensatz dazu steht allerdings die niedrige Löslichkeit der Perylenfarbstoffe in polaren Medien, welche durch den lipophilen aromatischen Kern und die aliphatischen Substituenten hervorgerufen werden. Die weitgehend planaren Strukturen zeigen zudem eine starke Aggregationstendenz, die zu einer Fluoreszenzlöschung führt. Diese charakteristischen Eigenschaften stehen der Anwendung in polaren Medien im Wege und schränken den potentiellen Anwendungsbereich der Perylenfarbstoffe bei biologischen Applikationen ein.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diesem Problem zu begegnen. Es wurden bereits Strategien entwickelt, bei denen eine Wasserlöslichkeit durch das Einbringen von hochpolaren Substituenten erreicht werden sollte. In diesem Zusammenhang wurden Aryl- und Naphtylsulfonsäure-Substituenten über den *N*-Terminus kovalent an den Perylenchromophor gebunden. Über die starke Erhöhung der Polarität der Chromophore konnte eine grundsätzliche Löslichkeit in hochpolaren Medien erreicht werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Verbindungen selbst bei geringen Konzentrationen eine starke Aggregationstendenz aufweisen. Außerdem neigen sie dazu, Schwermetallionen in Form von Sulfonsäuresalzen irreversibel zu binden, so dass sich die Aufarbeitung und Charakterisierung



äußerst aufwendig gestaltet<sup>[20,21]</sup>. Vor diesem Hintergrund konnte ein Perylenfarbstoff mit Kronethersubstituenten in der Peripherie des Chromophors synthetisiert werden, der im wässrigen Medium spontan dispergiert und eine stark fluoreszierende kolloidale Lösung bildet. Es war jedoch nicht möglich, dieses Prinzip zu verallgemeinern<sup>[22]</sup>. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der so dispergierten Substrate entsprechen jedoch bei Molekülverbänden dieser Größenordnung eher einem kristallinen Pigment als einem einzelnen Chromophor in Lösung.

Alternativ zu dem Konzept, die Polarität der Perylenchromophore zu erhöhen, ist es denkbar, den lipophilen Farbstoff unter Zuhilfenahme eines geeigneten Dispergiermittels direkt in die wässrige Phase einzutragen.

## 1.5 Perylenfarbstoffe als Dispersionskolloid in wässriger Phase

Unter einem Dispersionskolloid versteht man ein heterogenes Gemisch aus mindestens zwei Stoffen, die sich nicht oder kaum ineinander lösen oder chemisch miteinander verbinden. Die disperse Phase wird dabei möglichst fein in dem Dispersionsmedium verteilt. Der kolloid-disperse Zustand ist dabei ein Zwischenbereich, der auf der einen Seite an molekulare Dimensionen echter Lösungen oder Mischungen grenzt, und auf der anderen Seite durch makroskopisch unterscheidbare Heterogenität festgelegt ist. Die mittlere Teilchengröße liegt dabei zwischen 1 nm und 500 nm. Der stetige Zuwachs an Veröffentlichungen im Bereich der *Nanoscience* ist ein Beleg für das wachsende allgemeine Interesse und den Forschungsbedarf an Strukturen in diesen Dimensionen, was auch industrielle Anwendungen einschließt. In den letzten Jahren konnte außerdem ein verstärktes Interesse an lipophilen Mikrostrukturen verzeichnet werden, welche in die wässrige Phase eingebracht werden können, sowie an wasserlöslichen Fluoreszenzfarbstoffen mit diesen Größenordnungen. Dabei sollen unter anderem biologische Prozesse wie der Membrantransport verschiedener natürlicher als auch synthetischer Substrate auf zellulärer Ebene visualisiert werden<sup>[23,24]</sup>.

Es ist vor kurzem gelungen, symmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit einer oberflächenaktiven Substanz in eine wässrige Lösung einzubringen und bis auf Nanometer-Dimensionen zu verteilen. Dabei wurden stabile, stark fluoreszierende Lösungen erhalten, die selbst bei wochenlanger Lagerung keine Phasentrennung oder Abnahme der Färbung und Fluoreszenz zeigten<sup>[25]</sup>. In diesem viel versprechenden Bereich besteht jedoch noch ein erheblicher Forschungsbedarf. Die Synthese und nähere Charakterisierung solcher Systeme stellen das zentrale Thema dieser Arbeit dar.

## 1.6 Problemstellung

Es sollen neue unsymmetrisch substituierte Perylenbisimide synthetisiert werden, die polare oder polarisierbare Gruppen tragen. Diese sollen mit Hilfe von hochwirksamen Detergenzien in Wasser dispergiert werden, so dass eine Verteilung bis auf Nanometer-Dimensionen eintritt. Hierbei soll die Wechselwirkung des Chromophors mit der wässrigen Umgebung über seine Solvatochromie erfasst werden. Insbesondere soll der Einfluss der polarisierbaren Gruppen auf die Lage der Chromophore in den lipophilen Nanostrukturen untersucht und eingestellt werden. Die Wechselwirkung der Chromophore ist dabei mit UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren zu erfassen. Außerdem sollen zwei unterschiedliche Chromophore in die Nanostrukturen eingebaut und ihre Energieübertragung studiert werden. Schließlich sollen weitere Möglichkeiten, die lipophilen Farbstoffe in wässrige Lösungen einzubringen, erschlossen werden.

Die nachfolgende Aufzählung fasst die primären präparativen und analytischen Zielsetzungen dieser Arbeit zusammen.

1.     Synthese geeigneter Farbstoffvorläufer, die es ermöglichen, das Perylenbisimid **2** möglichst vielseitig zu funktionalisieren
  
2.     Synthese und Charakterisierung neuartiger, unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe, welche einerseits einen verzweigten aliphatischen Substituenten aufweisen, der die Löslichkeit in der organischen Phase vermittelt, und andererseits eine polare oder polarisierbare Gruppe in der Peripherie des Chromophors aufweisen
  
3.     Synthese und Charakterisierung neuartiger, bathochrom absorbierender Farbstoffe auf Basis der Perylenbisimide
  
4.     Synthese von Nanopartikeln aus funktionalisierten Perylenfarbstoffen und Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften
  
5.     Synthese von *funktionalen* Polymeren über polymeranaloge Reaktionen
  
6.     Synthese von fluoreszierenden, wasserlöslichen Copolymeren und Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften

## 2 Theoretischer Teil

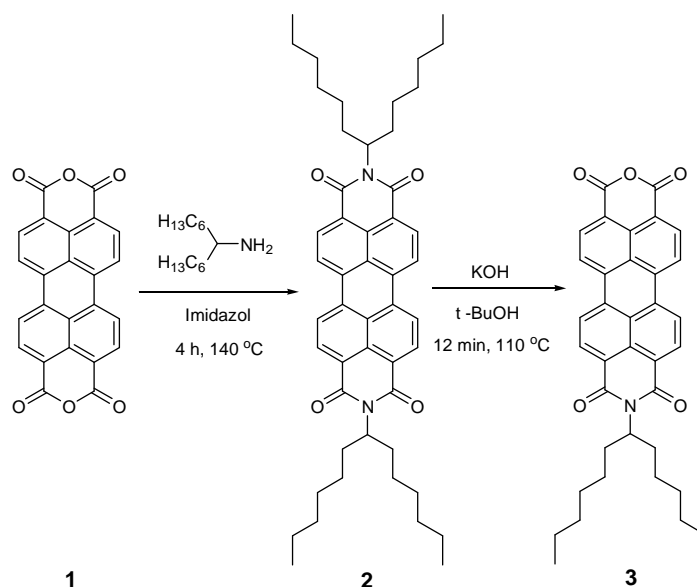
### 2.1 Synthese der unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe

Für die Synthese von fluoreszierenden Nanostrukturen in wässriger Phase sollen neuartige, unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe hergestellt werden. Dabei wird versucht, den Perylenfarbstoff über polare oder polarisierbare Substituenten am Rand der Micelle zu stabilisieren und so die Lage der Farbstoffmoleküle gezielt zu steuern. Diese Farbstoffe sollen einerseits einen löslichkeitsvermittelnden aliphatischen Substituenten und andererseits eine polare oder polarisierbare Gruppe tragen. Insbesondere wird dabei der Einfluss auf das Dispergierverhalten der Verbindung untersucht. Außerdem wird durch das Einbringen verschiedener *Spacer* die polare oder polarisierbare Gruppe räumlich von der lipophilen, weitgehend planaren Struktur des Chromophors getrennt und der Einfluss auf die Löslichkeit des Farbstoffs untersucht.

#### 2.1.1 Synthese der Farbstoffvorläufer

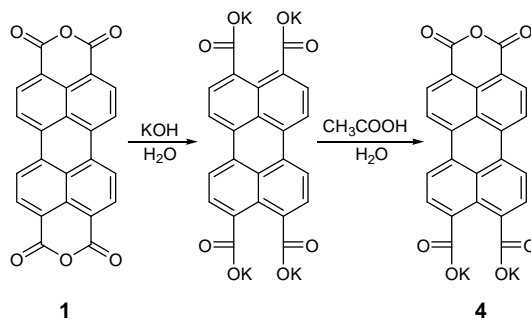
Für die Synthese der Farbstoffe werden Vorläufer benötigt, die eine ausreichende Reaktivität und Löslichkeit in dem Reaktionsmedium aufweisen, um mit den für eine Funktionalisierung vorgesehenen primären Aminen eine Kondensationsreaktion eingehen zu können. Für den Einbau eines löslichkeitsvermittelnden Substituenten wird ein aliphatisches Amin mit Verzweigung in der  $\alpha$ -Position eingesetzt. Es hat sich gezeigt, dass 1-Hexylheptylamin in diesem Zusammenhang besonders gut geeignet ist<sup>[8]</sup>. Es wird nach einer Standardvorschrift aus Hexylcyanid hergestellt<sup>[26]</sup>.

Für die Funktionalisierung mit lipophilen Aminen wird 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**) benötigt. Es wird nach der von *Langhals*<sup>[17]</sup> vorgeschlagenen Variante gemäß Abbildung 4 synthetisiert.



**Abb. 4:** Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**)

Für die Funktionalisierung mit hydrophilen Aminen wird das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-mono-kaliumsalz (**4**) benötigt. Es wird nach einer leicht abgewandelten von *Tröster* vorgeschlagenen Variante<sup>[16]</sup> gemäß Abbildung 5 synthetisiert.

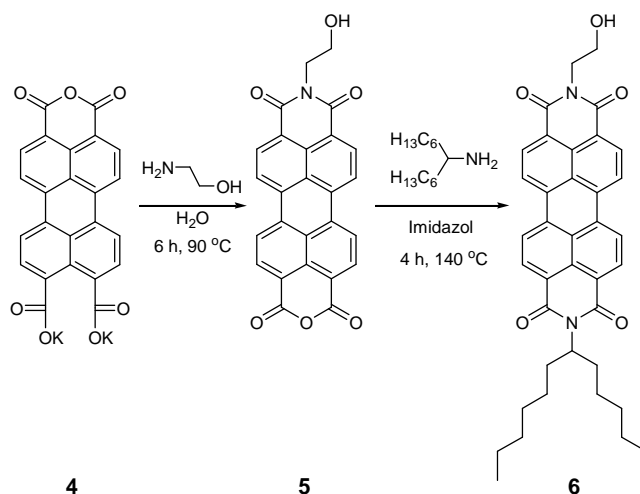


**Abb. 5:** Synthese von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-mono-kaliumsalz (**4**)

### 2.1.2 Synthese verschiedener Perylenfarbstoffe mit terminaler Hydroxylgruppe

Hydroxylgruppen sind durch ihren polaren Charakter in der Lage, über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit der wässrigen Phase in Wechselwirkung zu treten. Der stark hydrophile Charakter der Hydroxylgruppe und der lipophile Charakter des Chromophors wirken dabei entgegengesetzt. Dies setzt die über den aliphatischen Substituenten vermittelte Löslichkeit in organischen Lösemitteln herab. Durch das Einbringen eines lipophilen *Spacers* soll dieser Effekt minimiert werden. Zu diesem Zweck wurden verschiedene, aliphatisch sowie aromatisch substituierte Aminoalkohole dargestellt und einkondensiert.

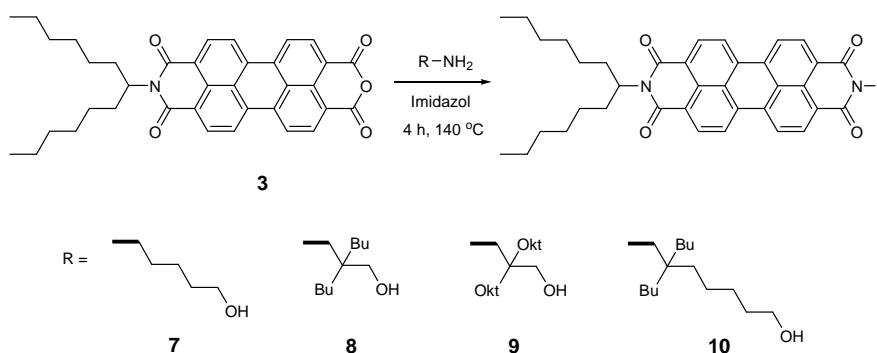
Der Perylenfarbstoff **6** stellt den einfachsten Vertreter der in dieser Arbeit untersuchten unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe mit polarer Gruppe dar. Die Hydroxylgruppe befindet sich hier in direkter Nachbarschaft zu dem Perylenchromophor. Der löslichkeitssteigernde Einfluss der Ethylgruppe kann hierbei weitgehend vernachlässigt werden<sup>[8]</sup>. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit des Aminoethanols erfolgt die Synthese in einer zweistufigen Reaktion nach der von *Tröster* entwickelten Standardvorschrift<sup>[16]</sup> gemäß Abbildung 6. Das schwerlösliche Zwischenprodukt wird dabei ohne Aufarbeitung mit zwei Äquivalenten des Amins weiter umgesetzt.



**Abb. 6:** Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxyethyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**6**)

Der Perylenfarbstoff **6** wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet, vollständig charakterisiert und seine optischen Eigenschaften untersucht. Er weist, wie erwartet, eine im Vergleich mit **3** verminderte Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb einer Abweichung von 1 nm im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %.

Die Synthese der Perylenfarbstoffe **7** bis **10** erfolgte über die von *Langhals* entwickelte Variante ebenfalls nach Standardvorschrift<sup>[17]</sup>. **3** wurde dabei in einer Imidazolschmelze mit dem entsprechenden Aminoalkohol umgesetzt. Die eingesetzten  $\beta$ - und  $\zeta$ -substituierten Aminoalkohole wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert<sup>[27,28,29]</sup>.



**Abb. 7:** Synthese verschiedener unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe mit Hydroxylgruppe

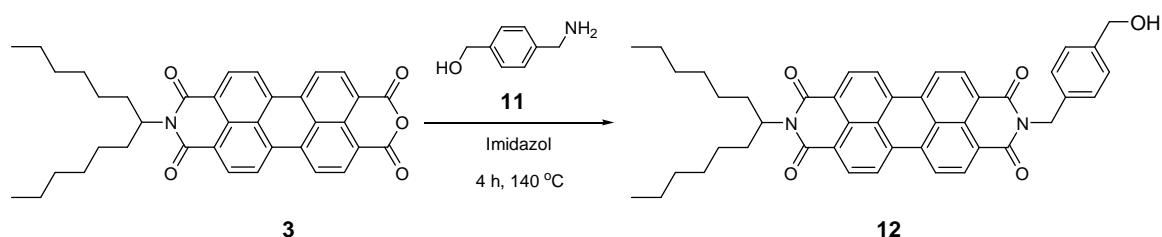
Die bei der Kondensationsreaktion erhaltenen unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe wurden säulenchromatographisch aufgearbeitet und vollständig charakterisiert. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren zeigen die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegen innerhalb einer Abweichung von 2 nm im Vergleich zu dem Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeuten in Chloroform betragen jeweils 100 %. Die Farbstoffe weisen im Vergleich mit **6** allesamt eine deutlich verbesserte Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Die Ursache hierfür ist der aliphatische *Spacer*, welcher die Hydroxylgruppe räumlich von dem lipophilen Perylenchromophor trennt. Während der Effekt bei **7** noch relativ schwach ausgeprägt ist, weisen die Perylenfarbstoffe **8** und **9** eine hervorragende Löslichkeit in Chloroform auf. Der Einfluss der  $\beta$ -Alkylgruppen ist so stark, dass die Schmelzpunkte von **8** und **9** weit unter 300°C liegen. Der Perylenfarbstoff **9** wird dabei nicht mehr als kristallines Pulver, sondern in Form einer wachsartigen Substanz erhalten, was die Aufarbeitung und weitere Handhabung deutlich schwieriger gestaltet. Der Perylenfarbstoff **10** hingegen wird noch als kristallines Pulver erhalten und vereint den löslichkeitssteigernden Einfluss der  $\beta$ -Alkylgruppen, sowie den bei **7** vorliegenden Abstand

zwischen der Hydroxylgruppe und dem lipophilen Perylenchromophor. Er dient dabei als Modellverbindung, um den Einfluss des aliphatischen *Spacers* auf das Dispergierverhalten der Farbstoffe zu untersuchen und im Vergleich mit **7**, **8** und **9** qualitativ einzuordnen.

Der löslichkeitssteigernde Einfluss von aromatischen Substituenten in der Peripherie des Perylenchromophors ist ebenfalls bekannt und wurde bereits untersucht<sup>[30,31]</sup>. In diesem Zusammenhang hat sich gezeigt, dass dieser zwar nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den langkettigen aliphatischen Substituenten mit Verzweigung in der  $\alpha$ -Position, aber dennoch auf diese Weise eine ausreichende Löslichkeit in organischen Medien bei einer deutlich kleineren räumlichen Ausdehnung des Substituenten erreicht werden kann<sup>[32]</sup>. Vor diesem Hintergrund wurden die unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe **12** und **16** synthetisiert und der Einfluss der aromatischen *Spacer* im Vergleich zu den aliphatischen untersucht.

Die Synthese von **12** erfolgt nach einer Standardsynthesevorschrift<sup>[17]</sup>, bei der **2** mit 4-Aminomethylphenylmethanol (**11**) in einer Schmelze aus Imidazol umgesetzt wird. **11** wurde dabei nach einer leicht abgeänderten Literaturvorschrift<sup>[33]</sup> durch die Reduktion von 4-Cyanobenzaldehyd mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten. Hierbei ist darauf zu achten, dass nach dem Vernichten des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids mit verdünnter Natronlauge die Reaktionslösung nicht wie in der Literatur beschrieben zusätzlich mit destilliertem Wasser versetzt wird, da **11** gute Löslichkeit in Wasser aufweist. Um es in guten Ausbeuten zu erhalten, wird die zugesetzte Menge an verdünnter Natronlauge und Wasser minimiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** zeigt deutlich die Signale der entstandenen benzyliischen CH<sub>2</sub>-Gruppen bei 3.86 ppm und 4.68 ppm in Form eines Singulets. Das charakteristische Signal der Aldehyd-Gruppe kann hingegen nicht mehr beobachtet werden.

**12** wurde nach vierstündiger Kondensationsreaktion und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung in einer Ausbeute von 73 % erhalten.

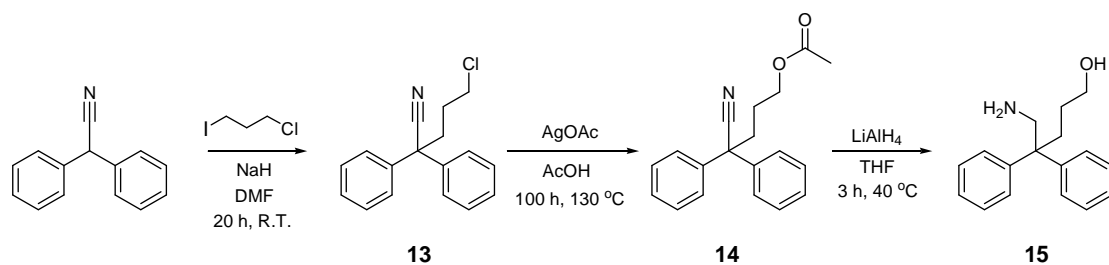


**Abb. 8:** Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-hydroxymethylbenzyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**12**)

Wie erwartet ist die Löslichkeit von **12** in organischen Lösemitteln bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie bei **2**. Dennoch wird trotz der geringen räumlichen Ausdehnung des *Spacers*

Um den Einfluss der Phenylgruppe auf die Löslichkeit der Struktur besser einordnen zu können, wird 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-hydroxy-2,2-diphenylpentyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**16**) synthetisiert und auf seine Löslichkeit in organischen Lösemitteln, sowie auf sein Dispergierverhalten in Wasser untersucht. **16** eignet sich dabei als Modellverbindung im Vergleich zu den Perylenfarbstoffen **8** bis **10**. Die für eine gute Löslichkeit entscheidenden  $\beta$ -Alkylgruppen des aliphatischen *Spacers* wurden hier durch Phenylgruppen ersetzt.

Das für die Synthese benötigte 5-Amino-4,4-diphenylpentan-1-ol (**15**) wurde über eine Reaktionsfolge gemäß Abbildung 9 erhalten. Im ersten Reaktionsschritt wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[34]</sup> Diphenylacetonitril durch das Einwirken von Natriumhydrid in der  $\alpha$ -Stellung deprotoniert und mit 1-Chlor-3-iodpropan in einer Substitutionsreaktion umgesetzt. **13** wurde dabei mit einer Ausbeute von 94 % erhalten und anschließend nach einer von *Leurs* beschriebenen Methode mit Silberacetat in wasserfreiem Eisessig umgesetzt<sup>[35]</sup>. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt wurde im letzten Schritt nach einer Standardsynthesevorschrift mit Lithiumaluminiumhydrid zu dem entsprechenden Aminoalkohol reduziert<sup>[36,37]</sup>.

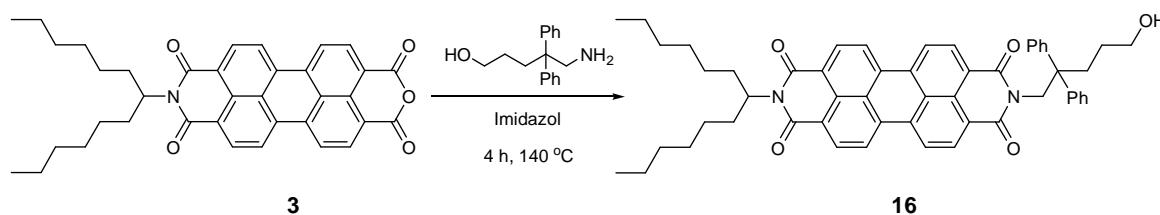


**Abb. 9:** Synthese von 5-Amino-4,4-diphenylpentan-1-ol (**14**)



**15** wurde in guter Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten und vollständig charakterisiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **15** zeigt das für die Aminomethylgruppe erwartete Singulett bei 3.35 ppm. Auch die übrigen Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums können eindeutig zugeordnet werden.

Die Synthese von **16** erfolgt nach einer Standardsynthesevorschrift<sup>[17]</sup>. **2** wird dabei mit **15** in einer Schmelze aus Imidazol umgesetzt und **16** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 87 % erhalten.



**Abb. 10:** Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-hydroxy-2,2-diphenylpentyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**16**)

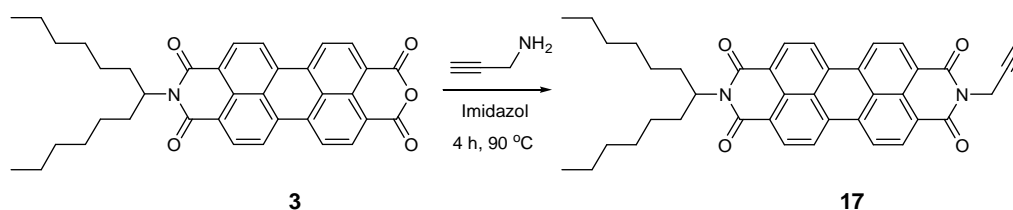
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** weist das Signal der Methylengruppe auf, welche sich in direkter Nachbarschaft zu der elektronenarmen Imidgruppe befindet, und bildet ein deutlich verschobenes Singulett bei 5.03 ppm. Auch die übrigen Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnten eindeutig zugeordnet werden. Das IR-Spektrum von **16** zeigt die charakteristische O-H Valenzschwingung mit einer Absorptionsbande bei  $3486\text{ cm}^{-1}$ . Diese Ergebnisse konnten durch eine Elementaranalyse bestätigt werden. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb einer Abweichung von 1 nm im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %.

Der Perylenfarbstoff **16** weist gegenüber dem Perylenfarbstoff **12** eine stark verbesserte Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Diese ist durchaus mit den Lösungseigenschaften von **9** vergleichbar. Durch das Einbringen von Phenylsubstituenten kann also ebenfalls eine sehr gute Löslichkeit in organischen Medien erreicht werden.

### 2.1.3 Synthese von Perylenfarbstoffen mit terminaler Mehrfachbindung

Aufgrund des ungünstigen Einflusses stark polarer Substituenten auf das Lösungsverhalten des lipophilen Chromophors, besonders bei räumlicher Nähe, werden Perylenfarbstoffe mit einem stark polarisierbaren Substituenten untersucht. Auf diese Weise soll die ungünstige Wechselwirkung zwischen Substituent und Chromophor minimiert werden. Der Farbstoff soll dabei trotzdem in der Lage sein, eine dipolare Wechselwirkung mit einer wässrigen Phase auszubilden. Perylenfarbstoffe mit einer terminalen Mehrfachbindung stellen in diesem Zusammenhang einen interessanten Kompromiss dar. Im Vergleich mit einer Hydroxylgruppe ist hier die Elektronendichte relativ gleichmäßig über zwei Atomzentren verteilt und aufgrund der verminderten Elektronegativität leicht polarisierbar.

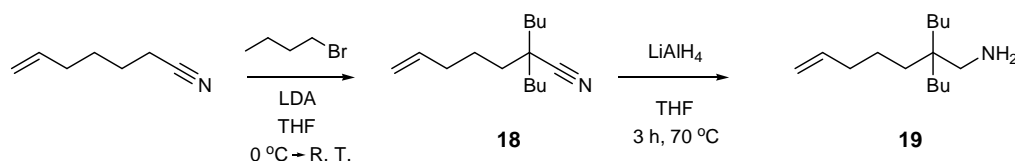
Bei der Synthese von Perylenfarbstoff **17** musste die Standardsynthesevorschrift<sup>[17]</sup> für die Kondensationsreaktion zwischen **3** und einem primären Amin leicht abgewandelt werden<sup>[53]</sup>. Die Reaktionstemperatur wurde auf 90°C gesenkt und das Propargylamin in großem Überschuss eingesetzt. Die Notwendigkeit hierfür ist der geringe Siedepunkt des Propargylamins (84°C), welcher unter dem Schmelzpunkt von Imidazol (90°C) liegt.



**Abb. 11:** Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)-9-(prop-2-ynyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**17**)

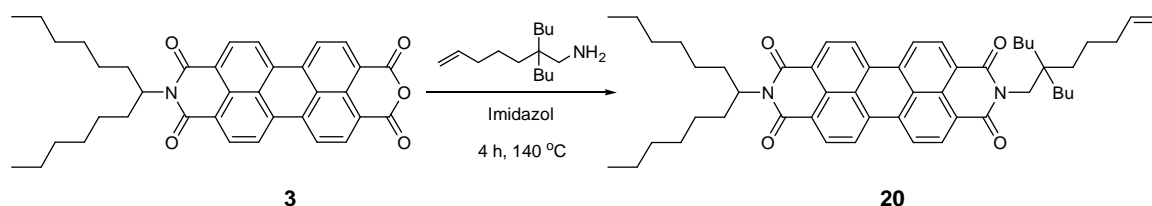
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17** zeigt deutlich das acetylenische Proton als Triplet bei 2.23 ppm mit einer für eine Fernkopplung entsprechend kleinen Kopplungskonstante von <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz. Das IR-Spektrum von **17** zeigt ebenfalls die für ein terminales Alkin charakteristische C-H Streckschwingung mit einer Absorptionsbande bei 3255 cm<sup>-1</sup>. Die Absorptionsbanden der Anhydridgruppe bei 1767 cm<sup>-1</sup> und 1723 cm<sup>-1</sup> sind nicht zu sehen. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb einer Abweichung von 1 nm im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %.

Für die Synthese von Perylenfarbstoff **20** wird 2,2-Dibutyloct-7-enylamin (**19**) benötigt, welches gemäß Abbildung 12 zugänglich ist. Dabei wurde Lithiumdiisopropylamin *in situ* aus *n*-Butyllithium und Diisopropylamin generiert und mit Butylbromid nach einer bekannten Literaturvorschrift<sup>[29]</sup> zur Reaktion gebracht. Das zweifach alkylsubstituierte Heptensäurenitril **18** konnte nach fraktionierter Destillation erhalten werden. Die Reduktion zum entsprechenden Amin wurde nach einer Standardsynthesevorschrift<sup>[34,35]</sup> mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran durchgeführt. **19** konnte dabei in guten Ausbeuten nach fraktionierter Destillation erhalten und vollständig charakterisiert werden.



**Abb. 12:** Synthese von 2,2-Dibutyloct-7-enylamin (**19**)

Anschließend wurde **19** nach einer Standardsynthesevorschrift<sup>[17]</sup> mit **3** in einer Schmelze aus Imidazol umgesetzt und **20** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten.



**Abb. 13:** Synthese von 2-(2,2-Dibutyloct-6-enyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**20**)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **20** zeigt deutlich die für eine terminale Doppelbindung zu erwartenden Signale. Die olefinischen Protonen spalten dabei in zwei Dubletts bei 4.89 ppm und 4.97 ppm und ein Multiplett von 5.77 - 5.87 ppm auf. Die Kopplungskonstanten liegen mit 17.2 Hz für die trans-olefinische Kopplung und 10.0 Hz für die cis-olefinische Kopplung im erwarteten Bereich.

Das IR-Spektrum von **20** zeigt die für ein terminales Alken charakteristische C-H Streckschwingung mit einer Absorptionsbande bei 3066 cm<sup>-1</sup>. Die für eine Anhydridgruppe charakteristischen Absorptionsbanden bei 1767 cm<sup>-1</sup> und 1723 cm<sup>-1</sup> hingegen sind nicht zu sehen. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb einer Abweichung von 1 nm im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %.

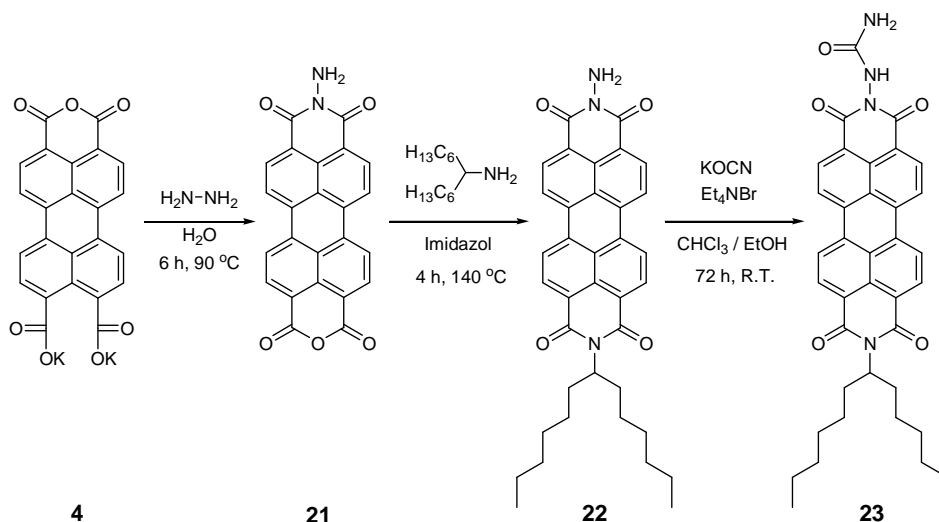
Der Perylenfarbstoff **17** eignet sich besonders gut für einen Vergleich mit **6**. Die polare beziehungsweise polarisierbare Gruppe der Farbstoffe ist über einen sehr kurzen aliphatischen *Spacer* kovalent an den Perylenchromophor gebunden. Der löslichkeitssteigernde Einfluss des *Spacers* kann hierbei, weitgehend vernachlässigt werden. Im Vergleich mit einer Hydroxylgruppe ist die terminale Dreifachbindung jedoch deutlich besser polarisierbar, da die Elektronendichte nicht so stark lokalisiert und nur ein schwaches Dipolmoment ausgebildet ist. **17** weist wie erwartet eine im Vergleich mit **6** leicht verbesserte Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Der löslichkeitsvermittelnde Einfluss der Acetylengruppe ist jedoch sehr gering und auch im Vergleich zu **6** nur schwach ausgeprägt. Ein lipophiler *Spacer* wird also auch in diesem Fall benötigt, um eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösemitteln zu gewährleisten.

Der Perylenfarbstoff **20** eignet sich besonders gut für einen Vergleich mit **10**. Die beiden Farbstoffe haben einen gleichlangen aliphatischen *Spacer* und unterscheiden sich lediglich in der endständigen polaren beziehungsweise polarisierbaren Gruppe. Anstelle der Hydroxylgruppe weist **20** eine terminale Doppelbindung auf. Diese ist noch leichter polarisierbar als eine terminale Dreifachbindung. Die Ursache hierfür ist in der Hybridisierung der Struktur zu finden<sup>[38]</sup>. **20** zeigt im Vergleich zu **17** eine stark verbesserte Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Im Vergleich zu **10** ist allerdings kaum ein Unterschied zu erkennen, so dass insgesamt der positive Einfluss der polarisierbaren Mehrfachbindungen gegenüber polaren Hydroxylgruppen als schwach angesehen werden muss.

### 2.1.4 Synthese von unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit stark polarisierbaren Substituenten

Aufgrund der oben beschriebenen Problematik werden nun stärker polarisierbare Substituenten untersucht, welche eine größere räumliche Ausdehnung aufweisen. Hierzu eignet sich die Harnstoffgruppe, da hier die Elektronendichte der polarisierbaren Gruppe über vier Atomzentren verteilt ist. Im Vergleich zu einem entsprechenden Carbonsäureamid schwächt die Konjugation mit dem freien Elektronenpaar des zusätzlichen Stickstoffatoms die Polarität des Substituenten weiter ab und erhöht gleichzeitig seine Polarisierbarkeit. Perylenharnstoffe stellen in der Perylenchemie eine bisher unbekannte Verbindungsklasse dar.

Die Synthese des Perylenfarbstoffs **23** erfolgt in einer dreistufigen Reaktion.



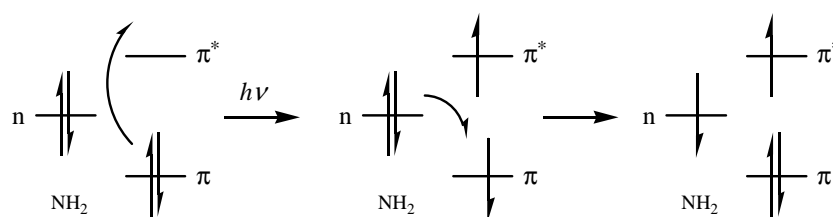
**Abb. 14:** Synthese von {9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl}harnstoff (**23**)

Im ersten Reaktionsschritt wurde Hydrazin nach der Standardsynthesevorschrift<sup>[16]</sup> mit **4** in Wasser umgesetzt. Das hochaufgelöste Massenspektrum des Rohprodukts weist das Signal des Molekülions von **21** auf. Dies wird durch das IR-Spektrum bestätigt, das zwei deutliche Absorptionsbanden bei  $1714\text{ cm}^{-1}$  und  $1684\text{ cm}^{-1}$  zeigt, welche der Imidgruppe zugeordnet werden können. Der schwerlösliche Feststoff wurde ohne Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

Im zweiten Reaktionsschritt wurde **21** in Imidazol mit 1-Hexylheptylamin in einer vierstündigen Kondensationsreaktion nach einer Standardsynthesevorschrift<sup>[17]</sup> umgesetzt. **22** wurde dabei, nach säulenchromatographischer Aufarbeitung, als nicht fluoreszierende Bande

eluiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **22** weist neben den Signalen von **3** ein Singulett bei 3.88 ppm auf, welches der terminalen Aminogruppe zugeordnet werden kann. Das durch die  $\alpha$ -Aminogruppe hervorgerufene Singulett ist aufgrund der starken Verbreiterung durch Wasserstoffbrücken nicht zu sehen. Da das hochaufgelöste Massenspektrum das Signal des Moleküllions zeigt und anhand des IR-Spektrums der bereits bekannten Verbindung **22** ein Fingerprintvergleich möglich war, konnte **22** eindeutig identifiziert werden.

Der Farbstoff **22** zeigt in Lösung nicht die für Perylenbisimide erwartete Fluoreszenz. Es kommt aufgrund der  $\alpha$ -Aminogruppe zu einer Fluoreszenzlöschung. Hierbei wird die bei der Anregung eines Elektrons aus dem Grundzustand entstandene Elektronenlücke nicht durch das Elektron im angeregten Zustand unter Lichtemission geschlossen, sondern durch die Übertragung eines Elektrons der  $\alpha$ -Aminogruppe. Die Fluoreszenz wird auf diese Weise effektiv gelöscht.



**Abb. 15:** Mechanismus der Fluoreszenzlöschung bei Perylenfarbstoff **22** unter Beteiligung der  $\alpha$ -Aminogruppe

Im letzten Reaktionsschritt wurde **22** nach einer von *Nabil-Aboul-Enein* beschriebenen Synthesevorschrift<sup>[39]</sup> in Chloroform mit Kaliumcyanat und Eisessig umgesetzt. Außerdem wird so wie in der von *El'tsov* und *Mokkrushin*<sup>[40]</sup> beschriebenen Variante der Phasentransferkatalysator Tetraethylammoniumbromid zugesetzt. Der Eisessig setzt dabei die Cyansäure aus ihrem Salz frei und ermöglicht so die für primäre Amine beschriebene Reaktion zu den entsprechenden Harnstoffen. **23** wurde dabei nach säulenchromatographischer Reinigung als stark fluoreszierende Bande eluiert. Durch die Konjugation mit der Säureamidgruppe wird die Orbitallage des freien Elektronenpaares der  $\alpha$ -Aminogruppe elektronisch so stark abgesenkt, dass es dem Perylenbisimid nicht mehr möglich ist, die Fluoreszenz nach dem in Abbildung 15 beschriebenen Mechanismus zu löschen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **23** zeigt bei 5.30 ppm das stark verbreiterte Singulett der NH-Gruppe. Das IR-Spektrum zeigt zwei breite Absorptionsbanden bei  $3450\text{ cm}^{-1}$  und

3342 cm<sup>-1</sup>, welche den N-H Valenzschwingungen der Harnstoffgruppe zugeordnet werden können.

Diese Ergebnisse konnten durch eine Elementaranalyse sowie ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigt werden. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb einer Abweichung von 1 nm im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %.

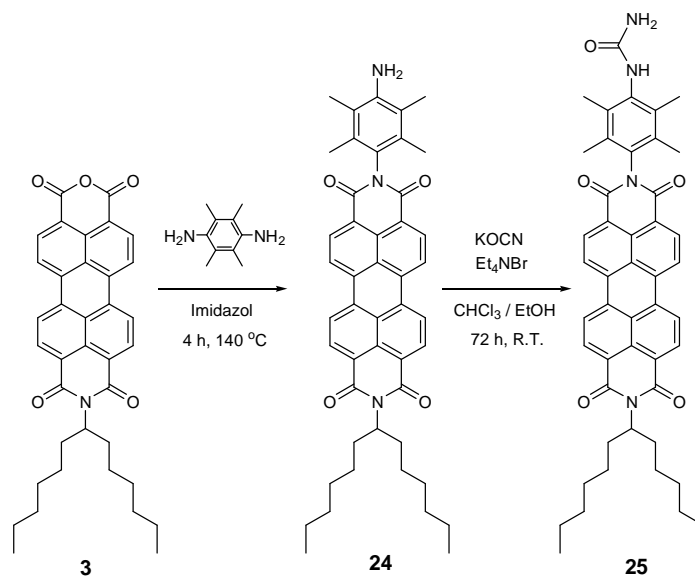
Der Perylenfarbstoff **23** zeigt im Vergleich zu **6** und **17** eine nennenswert verbesserte Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Der Einfluss der großen, stark polarisierbaren Harnstoffgruppe ist dabei deutlich zu erkennen.

Um die Lösungsverhalten in organischen Lösemitteln weiter zu verbessern, wird eine löslichkeitsvermittelnde *Spacergruppe* eingeführt. Es handelt sich hierbei um eine Tetramethylphenylgruppe. Im Gegensatz zu den bisher eingesetzten aromatischen und aliphatischen *Spacergruppen* weist sie eine starre Molekülstruktur auf. Die stark polarisierbare Harnstoffgruppe wird so vom Chromophor entkoppelt und kann weitgehend unbeeinträchtigt mit einem polaren Medium wechselwirken. Auf diese Weise soll die Annäherung an den Rand der aus Dispergiermittel gebildeten Mizelle erleichtert werden.

Die Synthese des Perylenfarbstoffs **25** erfolgt in einer zweistufigen Synthese gemäß Abbildung 16. Der Perylenfarbstoff **3** wurde mit 2,3,5,6-Tetramethylbenzyl-1,4-diamin nach einer Literaturvorschrift<sup>[41]</sup> in einer Schmelze aus Imidazol umgesetzt. **24** wurde nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als nicht fluoreszierende Bande eluiert. Verantwortlich für die Löschung der Fluoreszenz ist der elektronenreiche Aminoaromat. Die durch den Aromaten konjugierte Aminogruppe kann, über den in Abbildung 15 beschriebenen Mechanismus, die Fluoreszenz der Verbindung löschen.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **24** zeigt die zwei Signale der Methylgruppen des *Spacers* als Singulett bei 2.06 ppm und 2.16 ppm. Außerdem ist bei 3.72 ppm das Singulett der terminalen Aminogruppe zu sehen. Diese Ergebnisse konnten durch eine Elementaranalyse sowie weitere spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden.

Im letzten Reaktionsschritt wurde **24** nach der oben beschriebenen Synthesevorschrift<sup>[39,40]</sup> weiter umgesetzt. Der Perylenfarbstoff **25** wurde dabei nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als stark fluoreszierende Bande eluiert. Auch hier wird durch die Konjugation mit der Säureamidgruppe das freie Elektronenpaar der  $\alpha$ -Aminogruppe elektronisch so stark abgesenkt, dass eine Löschung der Fluoreszenz nicht mehr möglich ist.



**Abb. 16:** Synthese von {4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl}harnstoff (**25**)

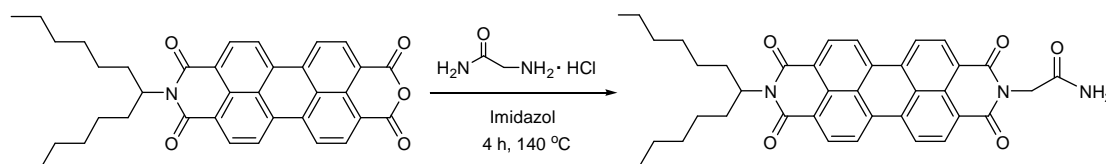
Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **25** zeigt die zwei Signale der Methylgruppen des *Spacers*. Im Vergleich zu **24** sind diese jedoch leicht verschoben und treten als Singulett bei 2.09 ppm und 2.33 ppm auf. Das Singulett bei 6.04 ppm kann der NH-Gruppe zugeordnet werden und ist im Vergleich zu **23** stark verschoben. In diesem Fall ist außerdem das erheblich verbreiterte Signal der terminalen Amidgruppe als Singulett bei 4.67 ppm zu erkennen. Das IR-Spektrum von **25** zeigt eine Absorptionsbande bei  $3340\text{ cm}^{-1}$ , welche wie bei Perylenfarbstoff **23** der N-H Valenzschwingung der Harnstoffgruppe zugeordnet werden kann. Diese Ergebnisse können durch eine Elementaranalyse sowie ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigt werden. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb einer Abweichung von 1 nm im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 90 %. Vermutlich kommt es bei der weitgehend planaren Struktur der Verbindung zu Austauschprozessen, welche die Fluoreszenzquantenausbeute etwas mindern.

Der Perylenfarbstoff **25** weist eine hervorragende Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Der löslichkeitsvermittelnde Einfluss der Tetramethylphenylgruppe ist dabei weit stärker als der Einfluss der bislang eingesetzten *Spacer*. Durch die Substitution des Aromaten mit aliphatischen Gruppen kann, wie in der Literatur beschrieben, die Löslichkeit der Perylenderivate deutlich verbessert werden<sup>[42]</sup>. Außerdem wird durch den sterischen Anspruch eine Aggregation der Farbstoffmoleküle weitgehend verhindert.



Um den förderlichen Einfluss der Harnstoffgruppe besser zu verstehen und im Vergleich mit den anderen unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen einordnen zu können, sollen die Perylenfarbstoffe **26**, **28** und **29** synthetisiert und auf ihr Lösungsverhalten sowie ihre Dispergierfähigkeit hin untersucht werden.

Die Synthese des Perylenfarbstoffs **26** erfolgt nach der Standardsynthesevorschrift<sup>[17]</sup>. **3** wird dabei mit Glycinamidhydrochlorid in einer Schmelze aus Imidazol umgesetzt. Das Imidazol wirkt hier einerseits als Lösemittel und andererseits als Base, welche das Amin aus dem Hydrochlorid freisetzt und so den nucleophilen Angriff ermöglicht. Der Perylenfarbstoff **16** wurde nach wiederholter säulenchromatographischer Aufarbeitung in akzeptabler Ausbeute von 47 % erhalten.

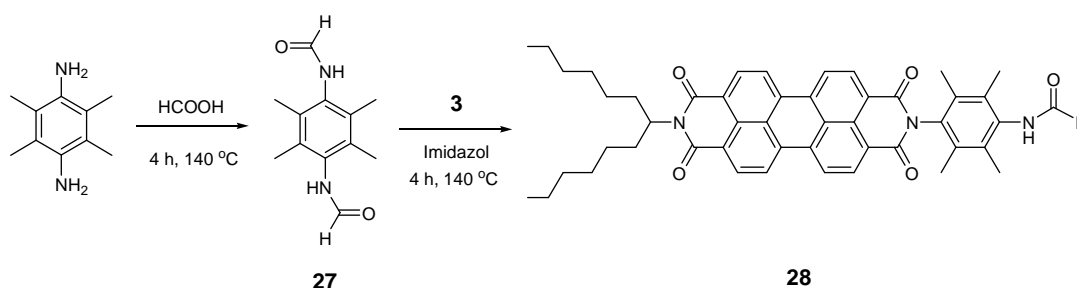


**Abb. 17:** Synthese von 2-{9-(1-Hexylheptyl)1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl}acetamid (**26**)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **26** zeigt neben den für den Perylenfarbstoff **3** zu erwartenden Signalen ein deutlich verschobenes Singulett bei 4.94 ppm. Dieses kann eindeutig der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Glycinamids zugeordnet werden, welche sich nun in direkter Nachbarschaft zu der elektronenarmen Imidgruppe befindet. Das Signal der terminalen Amidgruppe ist als stark verbreitertes Singulett bei 5.75 ppm zu erkennen. Es ist im Vergleich zu **23** aufgrund der höheren Polarität der Amidgruppe stärker verschoben. Das IR-Spektrum von **26** zeigt eine Absorptionsbande bei 3431 cm<sup>-1</sup>, welche ebenfalls der Amidgruppe zugeordnet werden kann. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb einer Abweichung von 1 nm im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %.

Der Perylenfarbstoff **26** weist eine im Vergleich zu **23** deutlich verminderte Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Der Einfluss des polaren Substituenten auf den lipophilen Chromophor ist hier stärker ausgeprägt. Die Löslichkeit ist aber dennoch deutlich höher als bei Perylenfarbstoff **6**. In dieser Reihe kann man den förderlichen Einfluss auf die Löslichkeit der Verbindungen erkennen, wenn ein polarer Substituent durch einen stark polarisierbaren ersetzt wird.

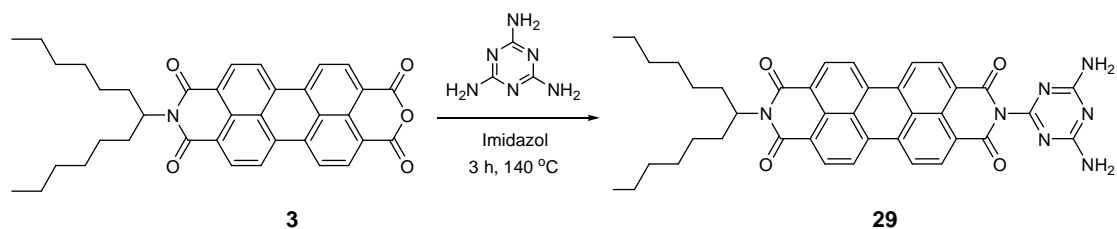
Die Synthese des Perylenfarbstoffs **28** erfolgt nach einer leicht veränderten Literaturvorschrift<sup>[43]</sup>. Das Amin wird im ersten Reaktionsschritt in das entsprechende Formamid überführt<sup>[44]</sup>. Hierbei wird 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin mit wasserfreier Ameisensäure zu *N*-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)formamid (**27**) umgesetzt. Die anschließende Kondensationsreaktion erfolgt unter Standardbedingungen. **3** wird dabei mit **27** in einer Schmelze aus Imidazol umgesetzt. Der Perylenfarbstoff **28** wurde nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten.



**Abb. 18:** Synthese von *N*-{4-[9(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-2-yl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl}formamid (**28**)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **28** zeigt die zwei Signale der Methylgruppen des *Spacers* als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2.10 ppm und 2.31 ppm. Die Formamidgruppe ist als Singulett bei 8.50 ppm zu sehen. Das IR-Spektrum zeigt die N-H Valenzschwingung als charakteristische Absorptionsbande bei 3312 cm<sup>-1</sup>. Diese Ergebnisse konnten durch eine Elementaranalyse sowie weitere spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **28** zeigt ebenfalls die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb von 3 nm Abweichung im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %. Die Löslichkeit von **28** in lipophilen Medien ist gegenüber **26** stark verbessert. Der Einfluss des *Spacers* ist hierbei deutlich zu erkennen. Die Formamidgruppe zeigt dabei ähnliche Eigenschaften wie die Säureamidgruppe von **26**.

Die Synthese des Perylenfarbstoffs **29** erfolgt nach einer Standardsynthesevorschrift<sup>[17]</sup>. **3** wird dabei mit [1,3,5]Triazin-2,4,6-triamin in einer Schmelze aus Imidazol umgesetzt. **26** wird dabei nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten.



**Abb. 19:** Synthese von 2-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def; 6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**29**)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **29** zeigt neben den für Perylenfarbstoff **3** zu erwartenden Signalen ein stark verbreitertes Singulett bei 5.45 ppm, welches den Aminogruppen des Triazinankers zugeordnet werden kann. Das IR-Spektrum von **29** zeigt die Absorptionsbande der Guanidingruppe bei 3349 cm<sup>-1</sup>. Diese Ergebnisse konnten durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigt werden. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb einer Abweichung von 3 nm im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %.

Die Löslichkeit von **29** in organischen Lösemitteln ist nicht besonders stark ausgeprägt. Allerdings ist sie für den stark polaren Charakter der Diaminotriazingruppe, welche sich in unmittelbarer räumlicher Nähe zu den lipophilen Chromophor befindet, ungewöhnlich hoch.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der löslichkeitssteigernde Einfluss der Tetramethylphenylgruppe beträchtlich ist und durchaus mit dem der kürzeren Aliphaten mit Verzweigung in der β-Stellung vergleichbar ist. Ihr sterischer Anspruch verhindert dabei effektiv eine Aggregation der Farbstoffmoleküle. Einen ähnlichen Einfluss zeigt auch die Diaminotriazingruppe des Perylenfarbstoffs **29**. Dieser weist trotz der stark polaren Aminogruppen eine ausreichende Löslichkeit in lipophilen Lösemitteln wie Chloroform auf. Zudem hat es sich als förderlich erwiesen, anstelle einer polaren eine stark polarisierbare Gruppe einzusetzen, um die Wechselwirkung mit einer hochpolaren Phase zu ermöglichen. Die besten Ergebnisse konnten dabei mit Harnstoffgruppen erzielt werden.

### 2.1.5 Derivatisierung der unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe

Vor dem Hintergrund, eine große Substratvielfalt für die Untersuchung des Dispergierverhaltens der unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe heranziehen zu können, werden diese weiter zu derivatisiert. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Reaktionen, welche unter milden Reaktionsbedingungen stattfinden und eine Vielzahl von funktionellen Gruppen tolerieren, von Interesse. Auf diese Weise sollen unsymmetrisch substituierte Perylenbisimide synthetisiert werden, welche identische *Spacergruppen* aufweisen, aber verschiedene polare oder polarisierbare Substituenten tragen.

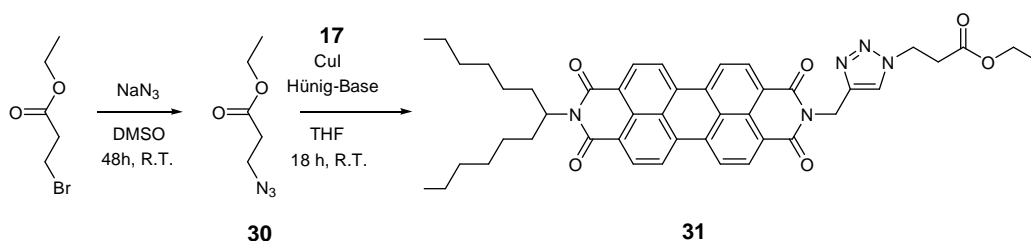
#### 2.1.5.1 Derivatisierung der Farbstoffe über 1,3-Dipolare Cycloadditionen

Die 1,3-Dipolare Cycloaddition wurde erstmals 1963 von *Huisgen* beschrieben<sup>[45]</sup>. Sie stellt ein universelles Prinzip zur Synthese von fünfgliedrigen Heterocyclen dar und ist auch unter dem Namen Huisgen-Reaktion bekannt. Hierbei wird ein 1,3-Dipol mit einem geeigneten Dipolarophil in einer konzertierten, pericyclischen Reaktion zu einem Heterocyclus umgesetzt. Als 1,3-Dipol werden Verbindungen vom Propargyl- oder Allyl-Anion-Typ und als Dipolarophil Mehrfachbindungssysteme wie Olefine oder Alkine eingesetzt. Bei der Reaktion können zwei Regioisomere gebildet werden, wobei das Verhältnis von sterischen und elektronischen Faktoren bestimmt wird. Die Cycloaddition selbst verläuft immer unter Erhalt der Stereochemie<sup>[36,46,47]</sup>.

Die kupferkatalysierte Variante der 1,3-Dipolaren Cycloaddition wurde erstmals 2001 von *Sharpless* beschrieben und ist unter dem Namen Klickreaktion bekannt<sup>[48,49]</sup>. Hierbei wird ein terminales Alkin mit einem Azid in Gegenwart eines Kupfer(I)-Salzes oder Kupfer(I)-Präkatalysators umgesetzt. Der in der Literatur beschriebene Zusatz einer nicht nucleophilen Base wie Diisopropylethylamin ist nötig, um die Bildung des Kupfer(I)-Acetylid-Komplexes zu ermöglichen<sup>[50]</sup>. Die 1,3-Dipolare Cycloaddition wird in Gegenwart der Kupfer(I)-Verbindung so stark beschleunigt, dass sie bereits bei Raumtemperatur rasch und mit sehr guten Ausbeuten abläuft. Sie kann also unter ausgesprochen milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden und zeigt eine bemerkenswert hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Außerdem zeigt sich im Gegensatz zu der nicht katalysierten Variante der 1,3-Dipolaren Cycloaddition eine stark erhöhte Regioselektivität bei der Bildung des Triazolrings.

Aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit der kupferkatalysierten 1,3-Dipolaren Cycloaddition bei einer Derivatisierung, ist diese auch für eine Funktionalisierung von Perylenfarbstoffen attraktiv. Es sind bereits Arbeiten bekannt, bei denen die Fluoreszenzmarkierung von Biomolekülen über kupferkatalysierte 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit Perylenfarbstoffen durchgeführt wurde<sup>[51]</sup>. In diesem Zusammenhang haben sich zwei Synthesestrategien als effizient und vielseitig erwiesen. Der Perylenfarbstoff wird hierbei entweder mit einem terminalen Alkin oder einer Azidgruppe funktionalisiert. Es hat sich gezeigt, dass Perylenfarbstoffe mit elektronenarmen Alkingruppen eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber Azidgruppen aufweisen als elektronenreiche. Der Perylenfarbstoff **17** stellt mit seiner elektronenarmen Alkingruppe also ein geeignetes Substrat für die Reaktion mit einem Azid dar.

Die Synthese des Perylenfarbstoffs **31** erfolgt gemäß Abbildung 20. Hierbei wird 3-Brompropionsäureethylester nach der von *Hahn* veröffentlichten Synthesevorschrift<sup>[52]</sup> bei Raumtemperatur mit Natriumazid umgesetzt. Der nach fraktionierter Destillation erhaltene 3-Azidopropionsäureethylester (**30**) wird anschließend mit **17** unter dem Einfluss von Kupfer(I)iodid und Diisopropylethylamin nach der Literaturvorschrift<sup>[53]</sup> umgesetzt. **31** wird dabei nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten.



**Abb. 20:** Synthese von 3-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-ylmethyl)-4,5-dihydro[1,2,3]triazol-1-yl}propionsäureethylester (**31**)

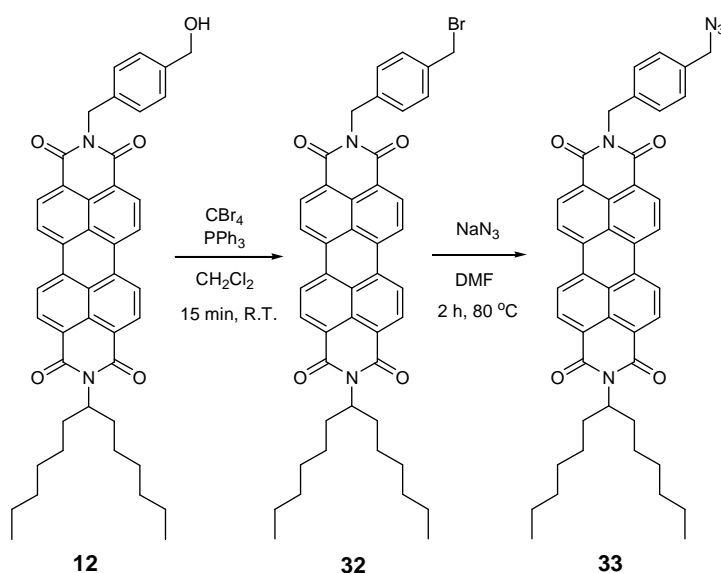
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **31** zeigt deutlich das Signal der Ethylgruppe des Esters als Triplett bei 1.25 ppm und Quartett bei 4.16 ppm. Das Proton des gebildeten Triazolrings tritt als Singulett bei 8.54 ppm auf. Das Signal des acetylenischen Protons hingegen, das bei **17** deutlich zu erkennen war, wurde nicht mehr beobachtet. Das IR-Spektrum von **31** bestätigt diese Ergebnisse, da die C-H Streckschwingung der terminalen Dreifachbindung, welche bei **17** noch als charakteristische Absorptionsbande bei 3255 cm<sup>-1</sup> zu sehen war, nicht auftritt.

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **31** weist die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur auf und liegt innerhalb von 3 nm Abweichung im Vergleich zu dem Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %.

Trotz der leicht polarisierbaren Ethylestergruppe ist die Löslichkeit von **31** in organischen Lösemitteln nicht besonders stark ausgeprägt. Der bei der 1,3-Dipolaren Cycloaddition gebildete polare Triazolring, welcher sich in unmittelbarer Nähe zu dem lipophilen Chromophor befindet, hat einen ungünstigen Einfluss auf das Lösungsverhalten der Verbindung. Dies wirkt sich wiederum negativ auf sein Dispergierverhalten in Wasser aus. Es wird wie oben besprochen ein löslichkeitsvermittelnder *Spacer* benötigt, der diesem Effekt entgegenwirkt.

Außerdem hat sich gezeigt, dass die bei der Darstellung von **31** eingesetzte Synthesestrategie nicht verallgemeinerbar ist. Die Synthese der benötigten Azidverbindung ist dabei problematisch. Besonders bei Substituenten mit geringem Molekulargewicht können aufgrund des hohen Stickstoffanteils explosive Verbindungen entstehen, welche die Reaktionsführung erheblich erschweren. Es soll deshalb ein stabiles, gut zugängliches Perylenderivat mit Azidgruppe synthetisiert werden, bei dem wegen des hohen Molekulargewichts solche Probleme nicht bestehen.

Die Synthese des azidsubstituierten Perylenfarbstoffs **33** erfolgt in einer zweistufigen Reaktion gemäß Abbildung 21. Das Perylenbisimid **12** wird in einer *Appel-Reaktion* nach leicht veränderter Literaturvorschrift<sup>[54]</sup> zu **32** umgesetzt. Hierbei wird Tetrabrommethan und Triphenylphosphin im Gegensatz zur Literaturvorschrift in einem großen Überschuss eingesetzt, da **12** nur eine mäßige Löslichkeit in Dichlormethan aufweist. Der nach säulenchromatographischer Reinigung erhaltene Perylenfarbstoff **32** konnte vollständig charakterisiert werden. Im zweiten Reaktionsschritt wird **32**, angelehnt an eine von *Carrie*<sup>[55]</sup> vorgeschlagenen Synthesestrategie, mit Natriumazid in einer nucleophilen Substitution zu dem Perylenfarbstoff **33** umgesetzt. Eine säulenchromatographische Reinigung gelang in diesem Fall nicht, da **32** und **33** einen nahezu identischen  $R_f$ -Wert aufweisen. Die Ursache hierfür ist die große Ähnlichkeit in der Polarität der Substituenten. Dies überrascht nicht, da Azide zu den Pseudohalogeniden zählen und damit ähnliche Eigenschaften wie die Halogene aufweisen.

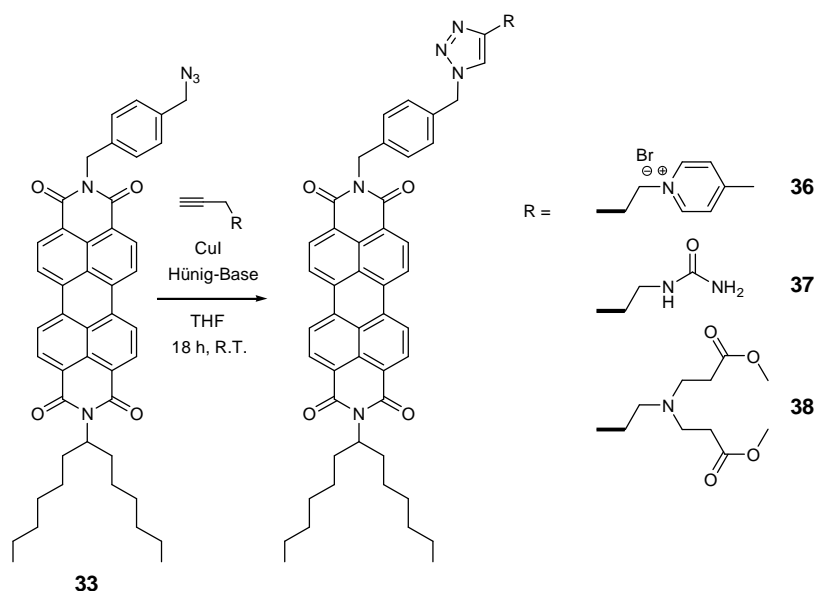


**Abb. 21:** Synthese von 2-(4-Azidomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**33**)

Das  $^1\text{H}$ -MNR-Spektrum von **33** zeigt das Signal der benzylichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen als Singulett bei 4.29 ppm und 5.42 ppm. Das Signal bei 4.29 ppm ist dabei im Vergleich zu **12** und **32** deutlich verschoben. Das IR-Spektrum von **33** bestätigt diese Ergebnisse, da die Azidgruppe eine charakteristische Schwingungsbande aufweist, welche als Absorptionsbande bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist.

Die Löslichkeit von **33** in organischen Lösemitteln ist trotz der Phenylgruppe im Vergleich mit **17** nur leicht verbessert.

Der Perylenstoff **33** wird anschließend unter dem Einfluss von Kupfer(I)iodid und Diisopropylethylamin nach der oben erläuterten Synthesestrategie<sup>[53]</sup> mit verschiedenen terminalen Alkinen umgesetzt. Die eingesetzten terminalen Alkine waren kommerziell erhältlich oder wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Hierbei wurde das 4-Methyl-1-prop-2-ynylpyridiniumbromid (**34**) nach einer von *Katritzky* veröffentlichten Vorschrift<sup>[56]</sup> in einem Syntheseschritt aus 4-Picolin und Propargylbromid erhalten. 3-[(2-Methoxycarbonyl)ethyl]prop-2-ynylamino]propionsäuremethylester (**35**) ist über eine von *Lee* veröffentlichte Vorschrift ebenfalls in einem Syntheseschritt zugänglich<sup>[57]</sup>. Hierbei wird Propargylamid mit frisch destilliertem Methylacrylat in Methanol zur Reaktion gebracht. Durch eine doppelte Michael-Addition des Amins an Methylacrylat und anschließende Verseifung zum Methylester wird **35** erhalten.



**Abb. 22:** Derivatisierung des Perylenfarbstoffs **33** über kupferkatalysierte 1,3-Dipolare Cycloadditionen durch verschiedene polare oder polarisierbare Substituenten mit terminaler Alkylgruppe

Der Perylenfarbstoff **36** ist in den gängigen organischen Lösemitteln schwerlöslich. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung des Rohprodukts gelang deshalb nicht. Die Ursache hierfür ist die hohe Aggregationstendenz der Verbindung, welche durch den salzartigen Charakter des Substituenten und die lipophile Natur des Chromophors hervorgerufen wird. Das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum ist jedoch ein Indiz für die Existenz der Verbindung. Der Perylenfarbstoff **36** konnte aufgrund seines ionischen Charakters in keinem Dispergiermittel gelöst werden. Er ist damit für weitere Untersuchungen ungeeignet.

Es wird deshalb versucht, die Löslichkeit durch einen Substituenten mit einer leicht polarisierbaren Gruppe zu verbessern. Der Perylenfarbstoff **37** weist jedoch trotz der leicht polarisierbaren Harnstoffgruppe, welche bei den Perylenfarbstoffen **23** und **25** zu sehr guten Ergebnissen geführt hat, nur eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung ist aus diesem Grund nicht erfolgreich. Vermutlich ist der ungünstige Einfluss des gebildeten Triazolrings zu groß, um durch die polarisierbare Harnstoffgruppe und den *Phenylspacer* ausgeglichen zu werden. Das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum ist auch hier ein Indiz für die Existenz der Verbindung. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung gelang keine Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum. Das IR-Spektrum des Rohprodukts zeigt Absorptionsbanden bei  $3462\text{ cm}^{-1}$  und  $3316\text{ cm}^{-1}$ , welche vermutlich durch N-H Valenzschwingungen der Harnstoffgruppe hervorgerufen werden.



Der Perylenfarbstoff **37** kann nur schlecht in den untersuchten Dispergiermitteln gelöst werden und ist somit für weitere Untersuchungen, ebenso wie Perylenfarbstoff **36**, nicht geeignet.

Der Perylenfarbstoff **38** weist im Vergleich mit **36** und **37** die mit Abstand beste Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Sie ist mit dem Lösungsverhalten von **31** vergleichbar. Das Perylenbisimid **38** konnte über das Signal des Molekülkations in einem hochaufgelösten Massenspektrum nachgewiesen werden.

Der Einfluss der Phenylgruppe ermöglicht das Einbringen einer weiteren Estergruppe, ohne die Löslichkeit in organischen Medien so weit zu vermindern, dass der Farbstoff nicht mehr in dem Dispergiermittel gelöst werden kann. Außerdem ist der Abstand zwischen der polarisierbaren Gruppe und dem lipophilen Chromophor deutlich größer. Auf diese Weise sollte im Vergleich mit **31** eine bessere Wechselwirkung mit einem polaren Medium möglich sein.

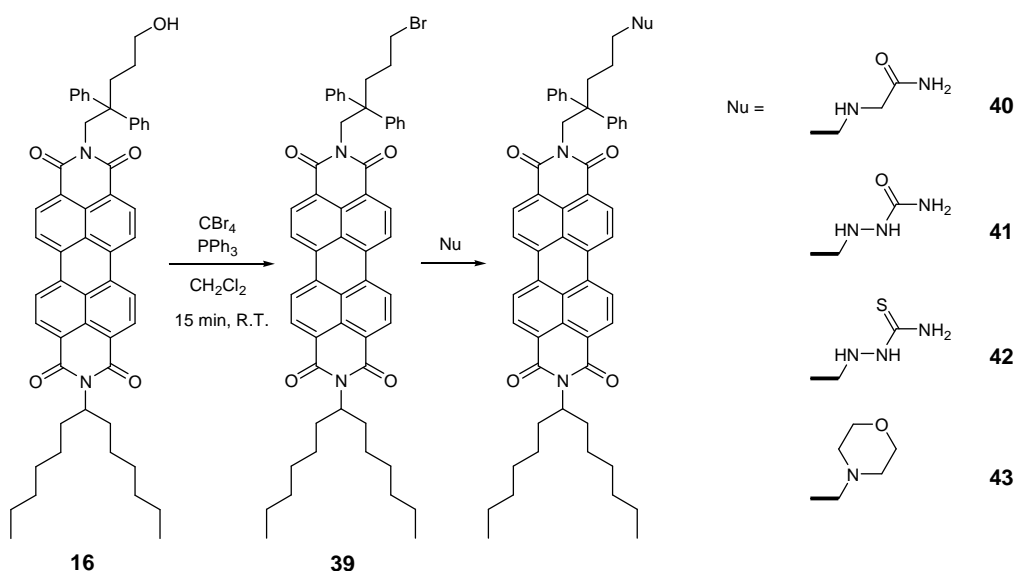
Insgesamt zeigt sich jedoch, dass die Derivatisierung über eine 1,3-Dipolare Cycloaddition meist zu Verbindungen mit starker Aggregationstendenz führt. Aufgrund des gebildeten Triazolrings sowie des polaren oder polarisierbaren Substituentens im Zusammenspiel mit dem weitgehend planaren, lipophilen Chromophor weisen diese Farbstoffe nur eine geringe bis mäßige Löslichkeit in den untersuchten Dispergiermitteln auf. Diese Art der Derivatisierung ist also für die Synthese von unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit polaren oder polarisierbaren Gruppen, welche mit einer grenzflächenaktiven Substanz in der wässrigen Phase dispergiert werden sollen, nicht besonders geeignet.

#### **2.1.5.2 Derivatisierung der Farbstoffe über nucleophile Substitutionsreaktionen**

Aufgrund der erläuterten Probleme bei einer Derivatisierung der Perylenfarbstoffe über die 1,3-Dipolare Cycloadditionen wird nun eine alternative Synthesestrategie untersucht. Hierbei soll, im Gegensatz zu den 1,3-Dipolaren Cycloadditionen, keine polare oder polarisierbare Gruppe durch die Derivatisierungsreaktion selbst entstehen. Auf diese Weise kann der Einfluss des polaren oder polarisierbaren Substituentens und das damit verbundene Lösungsverhalten der Verbindung besser gesteuert werden. Vor diesem Hintergrund wurde

versucht, ein Perylenbisimid über eine nucleophile Substitutionsreaktion mit leicht polarisierbaren Gruppen zu derivatisieren.

Der Perylenfarbstoff **16** soll in diesem Zusammenhang so verändert werden, dass er durch ein Nucleophil angegriffen werden kann. Hierbei ist die Qualität der Abgangsgruppe besonders wichtig. Mittels der in Abschnitt 2.1.5.1 beschriebenen *Appel-Reaktion* ist es möglich, die Hydroxylgruppe von **16** in das Halogenid **39** zu überführen. Auf diese Weise erhält man ein Perylenderivat, das eine nucleophile Substitutionsreaktion eingehen kann. **16** eignet sich hierbei im Vergleich mit den anderen Perylenfarbstoffen mit Hydroxylgruppe besonders gut. Er zeigt eine hervorragende Löslichkeit in organischen Lösemitteln und weist dabei weder die bei **8** und **9** vorliegende sterisch stark abgeschirmte Neopentylstellung auf, noch die langkettigen Alkylsubstituenten, welche bei **10** auftreten.



**Abb. 23:** Derivatisierung des Perylenfarbstoffs **39** über nucleophile Substitutionsreaktionen

Die Synthese von **39** erfolgt analog der bei **32** beschriebenen Synthesestrategie und wird nach säulenchromatischer Aufarbeitung in sehr guter Ausbeute erhalten. Die Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnten vollständig zugeordnet werden und sind gegenüber **16** leicht verschoben. Dieses Ergebnis konnte durch eine Elementaranalyse sowie das Signal des Moleküliions in einem hochaufgelösten Massenspektrum bestätigt werden. **39** wird anschließend mit verschiedenen Nucleophilen umgesetzt. Die Substitutionsreaktion wird dabei standardmäßig in einem aprotischen Lösemittel durchgeführt. Das Nucleophil wird von diesem nicht solvatisiert und ist deshalb deutlich reaktiver als in einem vergleichbaren protischen Lösemittel.

Die Synthese von Perylenfarbstoff **40** erfolgt nach einer leicht abgewandelten Standardsynthesevorschrift<sup>[58]</sup>. Dabei wird **39** in Dimethylpropylenharnstoff gelöst und mit Glycinamidhydrochlorid unter dem Einfluss von Kaliumcarbonat umgesetzt. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktionslösung zeigt jedoch nur einen sehr geringen Umsatz. Auch nach wiederholter säulenchromatographischer Aufarbeitung ist die Isolierung der Verbindung nicht gelungen, da zahlreiche farbige Nebenprodukte mit ähnlichen  $R_f$ -Werten gebildet werden. Die Zielverbindung tritt dabei nur in Spuren auf. Das Signal des Moleküliions in einem hochaufgelösten Massenspektrum ist allerdings ein Indiz für den Perylenfarbstoff **40**.

Aufgrund des geringen Umsatzes bei der Reaktion mit Glycinamid wird nun ein deutlich stärkeres Nucleophil mit einer vergleichbaren polarisierbaren Gruppe mit **39** umgesetzt. Als Nucleophil soll hierbei Semicarbazid eingesetzt werden. Aufgrund der erhöhten Reaktivität, welche durch den  $\alpha$ -Effekt hervorgerufen wird, sollte hierbei ein höherer Umsatz auftreten. Außerdem werden durch die erhöhte Geschwindigkeit des Angriffs deutlich weniger Nebenprodukte erwartet. Die Synthese von Perylenfarbstoff **41** erfolgt nach der für **40** beschriebenen Standardvorschrift<sup>[58]</sup>. Dabei wird **39** ebenfalls in Dimethylpropylenharnstoff gelöst und mit Semicarbazidhydrochlorid unter dem Einfluss von Kaliumcarbonat zur Reaktion gebracht. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktionslösung zeigt einen im Vergleich mit der Synthese von **40** stark erhöhten Umsatz, da bereits nach zwei Stunden kaum noch Edukt in der Reaktionslösung vorliegt. Jedoch werden auch hier zahlreiche farbige Nebenprodukte mit ähnlichen  $R_f$ -Werten gebildet. Es ist nicht gelungen, das Produkt, welches hier ebenfalls nur in Spuren auftritt, von diesen selbst nach wiederholter säulenchromatographischer Aufarbeitung zu isolieren, so dass eine vollständige Charakterisierung von **41** nicht erfolgreich war. Das Signal des Moleküliions in einem hochaufgelösten Massenspektrum des so isolierten Produktgemisches ist allerdings auch hier ein Indiz für den Perylenfarbstoff **41**. Vermutlich kommt es bei der Reaktion neben der *N*-Alkylierung unter anderem zu einer *O*-Alkylierung und anschließender Folgereaktion, da das Signal des entsprechenden Alkohols in dem Massenspektrum auftritt.

Es wird aufgrund der oben beschriebenen Problematik bei der Isolierung der Produkte versucht, den Angriff des Nucleophils noch weiter zu beschleunigen, um so die Bildung der Nebenprodukte zu minimieren. Hierzu wird Thiosemicarbazid nach der beschriebenen Standardvorschrift<sup>[58]</sup> mit **39** umgesetzt. Aufgrund der erhöhten Nucleophilie des Thiosemicarbazids im Vergleich mit Semicarbazid, welche durch eine geringere

Resonanzstabilisierung hervorgerufen wird, sollte es schneller mit **39** reagieren. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktionslösung zeigt ebenfalls bereits nach zwei Stunden kaum noch Edukt in dem Reaktionsgemisch. Jedoch werden immer noch zahlreiche farbige Nebenprodukte mit ähnlichen  $R_f$ -Werten gebildet. Die massenspektrometrische Untersuchung des Rohprodukts weist allerdings nicht das Signal des Moleküls von **42** auf.

Es zeigt sich, dass die bisher eingesetzten Nucleophile nicht für eine Substitutionsreaktion mit **39** geeignet sind. Es treten zahlreiche Nebenreaktionen auf, und das Produkt wird gar nicht oder nur in Spuren gebildet. Es wird deshalb ein starkes Nucleophil benötigt, das sich strukturell deutlich von diesen unterscheidet. Vor diesem Hintergrund wird Morpholin nach gleicher Synthesestrategie mit **39** umgesetzt. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktionslösung zeigt, dass bereits nach zwei Stunden kein Edukt mehr vorhanden ist. Außerdem werden im Vergleich zu oben beschriebenen Synthesen deutlich weniger Nebenprodukte gebildet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird **43** in mäßiger Ausbeute erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **43** zeigt neben den für **39** zu erwartenden Signalen deutlich die Signale des Morpholinsubstituenten. Außerdem sind die Signale der *Spacergruppe* leicht hochfeldverschoben. Diese Ergebnisse konnten durch ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und das Signal des Moleküls in einem hochaufgelösten Massenspektrum bestätigt werden. **43** weist trotz der polaren Morpholingrouppe eine ausgesprochen gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum in Chloroform zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und liegt innerhalb von 2 nm Abweichung im Vergleich zu Perylenfarbstoff **2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100 %.

Insgesamt zeigt sich, dass die Derivatisierung des Perylenfarbstoffs **39** mit der oben beschriebenen Synthesestrategie problematisch ist. Auch Versuche, **39** in anderen Lösemitteln wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Chloroform mit den oben beschriebenen Nucleophilen umzusetzen, haben zu keinen besseren Ergebnissen geführt. Außerdem wurde versucht, die Reaktionsführung durch die Zugabe von lewissauren Bismut- oder Silberverbindungen, wie in der von *Cook* veröffentlichten Synthesevorschrift beschrieben, durch eine Aktivierung des Halogenids zu verbessern<sup>[59]</sup>.

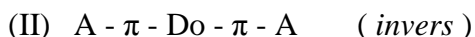
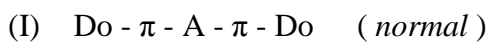
## 2.2 Synthese von Perylenfarbstoffen mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz

Wie in Abschnitt 1.2 berichtet, führen unterschiedliche Substituenten an den Stickstoffatomen der Imidgruppe zu keiner merklichen Veränderung in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe. Die Ursache hierfür ist die Knotenebene, welche im LUMO und im HOMO des Stickstoffs auftritt und den Substituenten elektronisch von dem Chromophor entkoppelt<sup>[12,30,60]</sup>. Dies ist für den Einsatz der Farbstoffe zu analytischen Zwecken von Vorteil, da die Funktionalität des Farbstoffs und damit auch seine elektronischen Eigenschaften gezielt verändert werden können, ohne das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten des Perylenfarbstoffs zu beeinflussen. Allerdings schränkt diese Unveränderlichkeit in den optischen Eigenschaften der Farbstoffe die allgemeine Anwendung als Fluoreszenzfarbstoff stark ein. Dabei sind die Absorption und Fluoreszenz im langwelligen sichtbaren Spektralbereich für viele Anwendungen von besonderem Interesse<sup>[61]</sup>. Zu nennen ist hier die Anwendung als Fluoreszenzsolarkollektor, bei dem eine langwellige Fluoreszenz zu einer stark verbesserten Energieübertragung auf das dort verwendete Silizium führt<sup>[62]</sup>. Auch für biologische und medizinische Anwendungen als Fluoreszenzmarker ist der langwellige Spektralbereich interessant. So werden einerseits empfindliche *in-vivo* und *in-vitro* Systeme durch das Vermeiden von energiereicher Strahlung geschont, und wird andererseits die Absorption durch natürliches Gewebe, welche im kurzwelligen Spektralbereich liegt, vermieden.

Es sind bereits verschiedene Methoden in der Literatur bekannt, um die Absorption und Fluoreszenz der Perylenfarbstoffe in den langwelligen Spektralbereich zu verschieben.

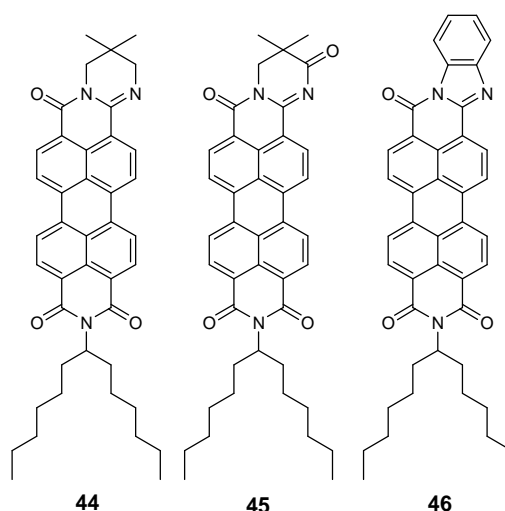
Beispielsweise ist es möglich, den optischen Eindruck des Farbstoffs durch Erweiterung des annellierten aromatischen Systems, wie von Perylen über Terylen zu Quaterlylen gezeigt, bis in den NIR-Bereich zu verschieben<sup>[63,64]</sup>. Allerdings ist die Synthese solcher Farbstoffe umständlich und meist nur in schlechten Ausbeuten durchführbar. Alternativ kann die Absorption und Fluoreszenz der Perylenfarbstoffe durch eine Substitution an dem aromatischen Kern selbst beeinflusst werden. Über eine geschickte Kombination von Donor- und Akzeptorgruppen mit konjugierten  $\pi$ -Systemen kann so auch mit kleinen Molekülen eine bathochrome Verschiebung bis in den NIR-Bereich erreicht werden<sup>[65,66,67]</sup>.

Nach der Farbtheorie von *König*<sup>[68]</sup> und *Ismailski*<sup>[69]</sup> können Farbstoffe in zwei Gruppen eingeteilt werden. Bei den *normalen* Farbstoffen wird ein zentraler Akzeptor von zwei donorsubstituierten  $\pi$ -Systemen umgeben, und bei den *inversen* Farbstoffen ein zentraler Donor von zwei akzeptorsubstituierten  $\pi$ -Systemen<sup>[68,69]</sup>.



Dabei bestimmt einerseits die Länge des  $\pi$ -Systems und andererseits die Stärke der Donor- sowie Akzeptorgruppen die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden, wobei mit zunehmender Länge beziehungsweise Stärke eine bathochrome Verschiebung erfolgt. Die Perylenfarbstoffe können in diesem Zusammenhang als ein *inverser* Farbstoff analog (II) betrachtet werden. Die Carbonylgruppe der Imidstruktur stellt hierbei den Akzeptor dar. Aufgrund der fehlenden Donorgruppe können die Farbstoffe durch ein nachträgliches Einbringen einer oder mehrerer elektronenreicher Substituenten nach diesem Prinzip bathochrom verschoben werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Positionen 1, 6, 7 und 12 des Perylenchromophors besonders reaktiv sind und sich deshalb gut für eine Derivatisierung mit Donorgruppen eignen<sup>[70,71,72]</sup>. Es ist in vielen Fällen jedoch schwierig, das Substitutionsmuster zu kontrollieren. Die entstehenden Produktgemische können dabei nur schlecht aufgearbeitet werden, so dass eine Produktisolierung nicht immer gelingt.

Neben der Kernsubstitution mit Donorgruppen ergibt sich aus der Farbtheorie nach *König* und *Ismailsky* eine weitere Möglichkeit, die Absorption und Fluoreszenz der Perylenfarbstoffe zu modifizieren. Durch eine gezielte Veränderung der Akzeptorgruppen kann der optische Eindruck der Perylenfarbstoffe ebenfalls gesteuert werden. Es sind bereits Versuche bekannt, bei denen eine Veränderung der Carbonylgruppe der Imidstruktur vorgenommen wurde, um eine Rotverschiebung zu erreichen. Hierbei wurde die Carbonylgruppe in eine Imingruppe überführt. Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der Ketimingruppe wird diese über einen Sechsring mit geminalen Alkylsubstituenten stabilisiert<sup>[73,74]</sup>. Eine noch stärkere bathochrome Verschiebung kann erreicht werden, wenn die Imingruppe mit einem weiteren aromatischen System konjugiert wird.

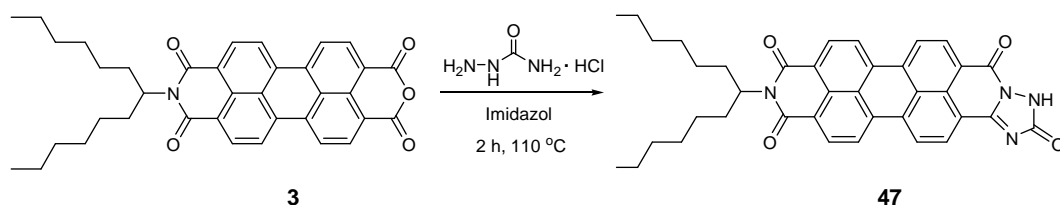


**Abb. 24:** Bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption von Perylenbisimiden durch Modifizierung der Carbonylgruppe der Imidstruktur und Erweiterung des aromatischen Systems

Nach diesem Prinzip soll ein neuartiger, langwellig absorbierender Perylenfarbstoff synthetisiert und anschließend auf sein Dispergierverhalten im wässrigen Medium untersucht werden. Auf diese Weise soll auch der langwellige Spektralbereich des sichtbaren Lichts für eine Anwendung in hochpolaren Medien erschlossen werden.

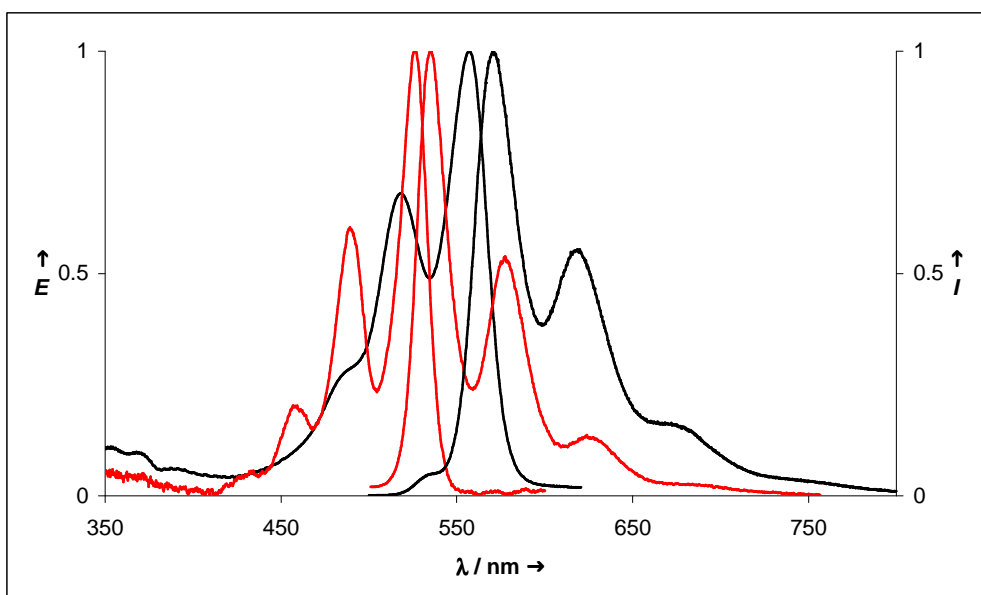
### 2.2.1 Synthese von bathochrom verschobenen Perylenfarbstoffen mit Ketiminingruppe

Die Synthese des Perylenfarbstoffs **47** erfolgt nach einer leicht veränderten Standardvorschrift<sup>[17]</sup>. Dabei wird **3** in einer Schmelze aus Imidazol mit Semicarbazidhydrochlorid gemäß Abbildung 25 umgesetzt. Abweichend zur Standardsynthesevorschrift wird die Reaktionstemperatur auf 110°C gesenkt und die Reaktion bereits nach zwei Stunden abgebrochen. Auf diese Weise soll die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten minimiert werden. **47** wird nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als stark fluoreszierende, im Vergleich zu **3** deutlich bathochrom verschobene Bande eluiert. Erstaunlicherweise konnte die Bildung des Perylenfarbstoffs **23** bei dieser Reaktionsführung nicht beobachtet werden. Dies deutet auf einen hohen Energiegewinn bei der Ausbildung des aromatischen Heterocyclus hin. Eine Hydrolyse der Iminstruktur tritt auch bei einer längeren Lagerung als Festkörper oder in Lösung nicht auf.



**Abb. 25:** Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-2,8,10,15(1*H*)-tetraon (**47**)

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **47** zeigt ausschließlich die bereits bei Perylenfarbstoff **3** beobachteten Signale. Das Signal der N-H Gruppe kann in Folge einer starken Verbreiterung nicht beobachtet werden. Das IR-Spektrum von **47** zeigt eine Absorption bei  $3261\text{ cm}^{-1}$ , welche auf die N-H Valenzschwingung zurückgeführt werden kann. Außerdem ist eine zusätzliche Absorption im Bereich der Carbonylschwingung bei  $1763\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, welche der Carbonylgruppe des Triazol-3-on zugeordnet werden kann. Diese Ergebnisse konnten durch das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum bestätigt werden.



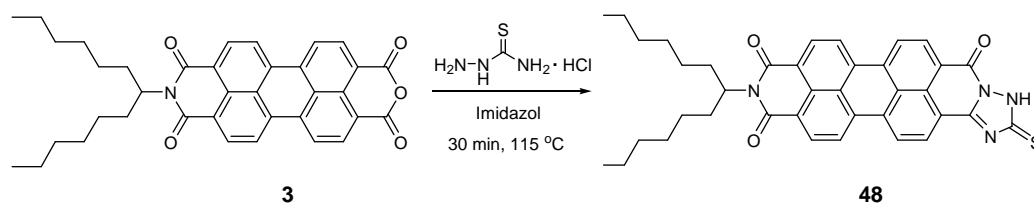
**Abb. 26:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **47** (schwarz) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **2** (rot)

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **47** weist im Vergleich mit Perylenfarbstoff **2** einige Besonderheiten auf, die anhand der veränderten Molekülstruktur erklärbar sind. Das Absorptionsspektrum zeigt eine bathochrome Verschiebung von etwa 30 nm. Dies ist auf die veränderten Akzeptoreigenschaften der Imingruppe und die Auslagerung der Carbonylgruppe zurückzuführen. Die bei den Perylenbisimiden üblicherweise deutlich ausgebildete erste Absorptionsbande ist bei **47** nur als Schulter zu erkennen. Der Stokes-Shift von **47** ist mit



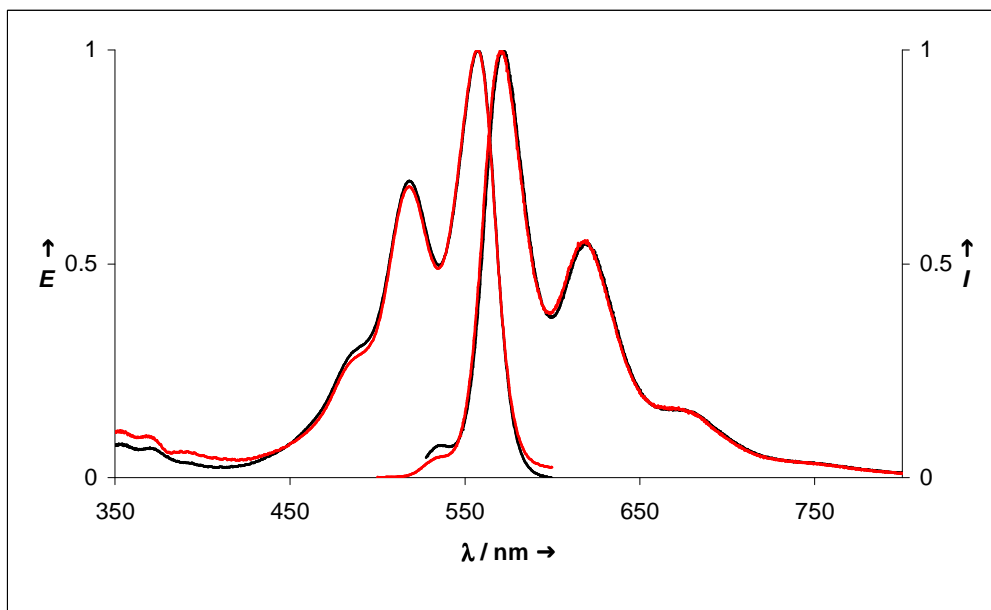
18 nm etwa doppelt so groß wie der des Perylenbisimids **2**. Durch die veränderte Struktur des Chromophors werden höhere Rotationsschwingungszustände zugänglich, so dass dem System mehr Möglichkeiten für eine strahlungslose Relaxation bleiben, was zu einem höheren Stokes-Shift führt. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **47** in Chloroform beträgt 95 %.

Der Einfluss der ausgelagerten Carbonylgruppe auf die optischen Eigenschaften der Struktur wird über einen Vergleich mit der entsprechenden Thiocarbonylverbindung **48** näher untersucht. Aufgrund der veränderten Resonanzstabilisierung der Thioharnstoffgruppe, welche einen erheblichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Heterocyclus hat, sollten sich bei einem starken Einfluss deutliche Unterschiede in dem Absorptions- und Fluoreszenzverhalten ergeben. Die Synthese von **48** erfolgt analog der bei **47** beschriebenen Synthesestrategie in einem Reaktionsschritt. Dabei wird **3** mit Thiosemicarbazidhydrochlorid in einer Schmelze aus Imidazol umgesetzt. Allerdings kann die Reaktion hier bereits nach 30 Minuten abgebrochen werden, da die Reaktionskontrolle über Dünnschichtchromatographie zeigt, dass **3** vollständig umgesetzt wurde. Die Ursache hierfür ist vermutlich die verminderte Resonanzstabilisierung durch die Thiocarbonylgruppe, welche im Vergleich mit Semicarbazid zu einer erhöhten Nucleophilie der Hydrazingruppe führt. **48** wird nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als stark fluoreszierende Bande eluiert.



**Abb. 27:** Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-thion-8,10,15(1*H*)-trion (**48**)

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **48** zeigt ausschließlich die für den Perylenfarbstoff **3** erwarteten Signale. Das IR-Spektrum von **48** zeigt eine schwache Absorption bei  $3067\text{ cm}^{-1}$ , welche der N-H Valenzschwingung zugeordnet werden kann und aufgrund der Thiocarbonylgruppe im Vergleich mit **47** verschoben ist. Die bei **47** auftretende Absorption der Carbonylschwingung hingegen kann hier nicht beobachtet werden. Diese Ergebnisse konnten durch eine Elementaranalyse und das Signal des Moleküliions in einem hochaufgelösten Massenspektrum bestätigt werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **48** in Chloroform beträgt 93 %.

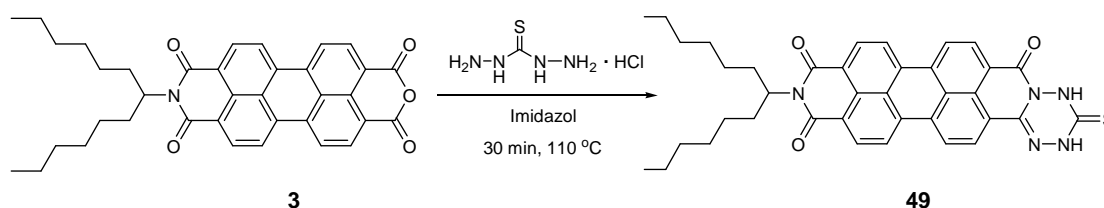


**Abb. 28:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **48** (schwarz) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **47** (rot)

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **48** ist mit dem von **47** wie aus Abbildung 28 ersichtlich fast deckungsgleich. Die ausgelagerte Carbonyl- beziehungsweise Thiocarbonylgruppe hat demnach nur einen geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Farbstoffe. Dies deckt sich mit den von *Langhals*, *Sprenger* und *Brandherm* veröffentlichten Ergebnissen<sup>[75]</sup>. Hierbei konnte gezeigt werden, dass bei einem Vergleich der Perylenfarbstoffe **44** und **45** die carbonylsubstituierte Amidinstruktur dieselben optischen Eigenschaften aufweist wie die nicht substituierte.

Aufgrund der Abweichung in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **44** und **45** gegenüber **47** und **48**, welche etwa um 10 nm bathochrom verschoben sind und eine deutlich veränderte Schwingungsstruktur aufweisen, soll der Einfluss der heterocyclischen Amingruppe untersucht werden. Dabei soll die Struktur durch das Einbringen einer weiteren Amingruppe dahingehend verändert werden, deren Einfluss zu verstärken.

Die Synthese des Perylenfarbstoffs **49** erfolgt nach der für **48** beschriebenen Synthesestrategie. Hierbei wird **3** in einer Schmelze aus Imidazol mit Thiocarbohydrazidhydrochlorid umgesetzt. Die Reaktionslösung färbt sich bereits nach wenigen Minuten tief violett, was für die Bildung der Ketimingruppe spricht. Die Reaktionskontrolle über Dünnschichtchromatographie zeigt, dass **3** hier ebenfalls bereits nach 30 Minuten vollständig umgesetzt wurde. Nach säulenchromatographischer Reinigung wird **49** erhalten und kann über das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum nachgewiesen werden.

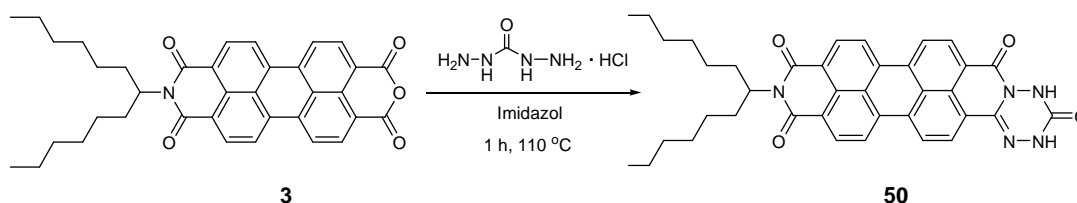


**Abb. 29:** Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetrazino[1,6b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-2-thion-9,11,16(1*H*,3*H*)-trion (**49**)

Der Perylenfarbstoff **49** zersetzt sich jedoch im Unterschied zu **48**, so dass eine eindeutige Charakterisierung nicht gelang. Die Ursache für die geringe Stabilität der Struktur ist vermutlich die hohe Elektronendichte der Tetrazinthiongruppe, welche im Vergleich mit **48** nicht über eine Aromatizität stabilisiert werden kann.

Es wurde daraufhin versucht, die Elektronendichte des Substituentens durch die Konjugation mit einer Carbonylgruppe zu vermindern und den Heterocyclus so zu stabilisieren.

Die Synthese des Perylenfarbstoffs **50** erfolgt ebenfalls nach der für **48** beschriebenen Synthesestrategie, jedoch wird **3** hierbei mit Carbohydrazin zur Reaktion gebracht. Auch hier färbt sich die Reaktionslösung bereits nach wenigen Minuten tief violett. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde **50** erhalten und konnte über das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum nachgewiesen werden.

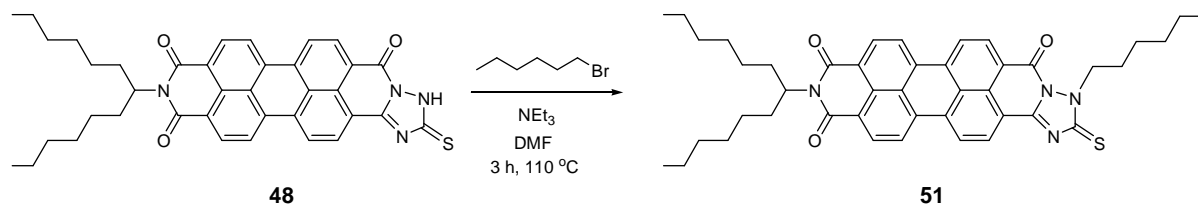


**Abb. 30:** Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetraazino[1,6b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2,9,11,16(1*H*,3*H*)-tetraon (**50**)

Trotz der verminderten Elektronendichte durch die verbesserte Resonanzstabilisierung der Harnstoffgruppe im Vergleich zu der Thioharnstoffgruppe zersetzt sich der Perylenfarbstoff **50**, so dass eine eindeutige Charakterisierung nicht erfolgreich war.

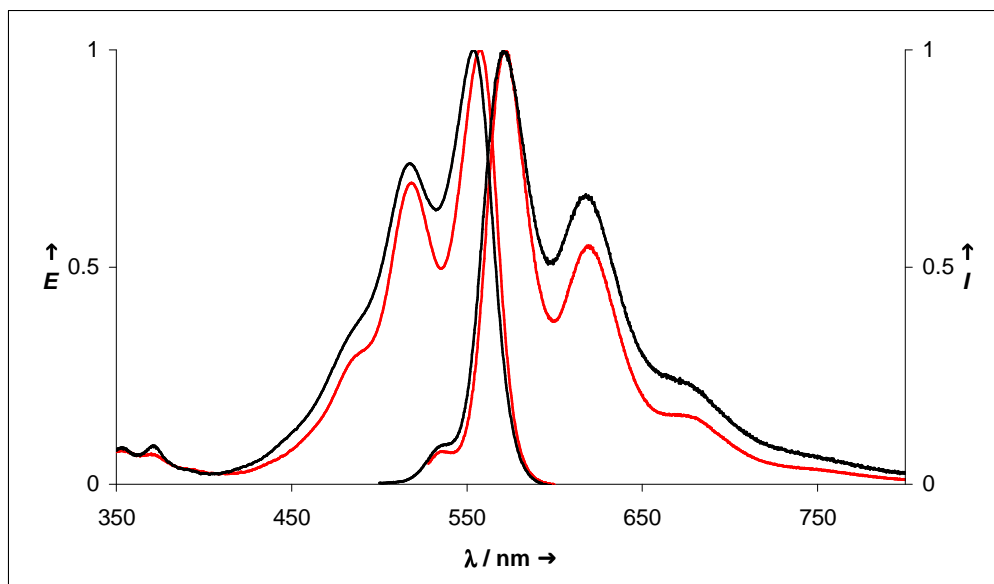
Die Perylenfarbstoffe **49** und **50** sind aufgrund ihrer hohen Elektronendichte sowie ihrer labilen N-N Bindungen bei Lagerung zersetzlich, und sind damit nicht geeignet, den Einfluss der Amingruppe auf die optischen Eigenschaften der Perylenfarbstoffe **47** und **48** näher zu untersuchen. Es ist deshalb notwendig, die elektronische Struktur des Triazolonsubstituentens auf anderem Wege zu verändern.

Alternativ soll versucht werden, die Amingruppe des Heteroaromaten über eine nucleophile Substitutionsreaktion an dieser Position zu derivatisieren. Hierfür wird der Perylenfarbstoff **48** in Dimethylformamid gelöst und mit 1-Hexylbromid unter dem Einfluss von Triethylamin gemäß Abbildung 31 umgesetzt. **51** wird nach säulenchromatographischer Reinigung in mäßiger Ausbeute erhalten. Auch hier zeigt sich, dass bei der nucleophilen Substitutionsreaktion eine Reihe farbiger Nebenprodukte mit ähnlichen  $R_f$ -Werten auftritt.



**Abb. 31:** Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1-(hexyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-thion-8,10,15-trion (**51**)

In dem IR-Spektrum von **51** fehlt gegenüber **48** wie erwartet das Signal der N-H Valenzschwingung, welche bei **48** noch als schwache Absorptionsbande bei  $3067\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist. Diese Beobachtung kann durch eine Elementaranalyse und das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum bestätigt werden.



**Abb. 32:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **51** (schwarz) im Vergleich zu dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **48** (rot)

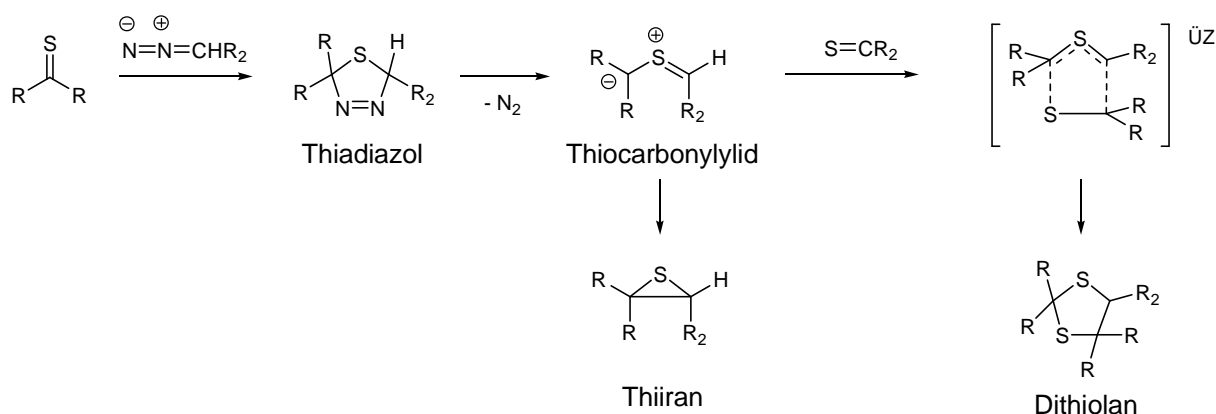
Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **51** zeigt deutliche Unterschiede in der Schwingungsstruktur im Vergleich zu **48**. Während die Lage der Banden nur leicht verändert ist, weisen sie eine deutliche Abweichung in den relativen Intensitäten auf. Das Absorptionsspektrum ist dabei leicht hypsochrom verschoben und weniger strukturiert als das Absorptionsspektrum von **48**. Die Lage des Fluoreszenzspektrums ist nur unmerklich verändert, jedoch zeigt sich im Vergleich zu **48** eine starke Intensitätserhöhung der langwelligeren Banden. Die Ursachen hierfür sind die durch den Alkylsubstituenten hervorgerufene erhöhte Elektronendichte an der heterocyclischen Amingruppe sowie die verminderte Tendenz zu der Ausbildung von H-Brücken. Es zeigt sich also, dass die Amingruppe einen deutlich stärkeren Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Verbindung hat als die ausgelagerte Carbonyl- beziehungsweise Thiocarbonylgruppe. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **51** in Chloroform beträgt 60 % und ist damit deutlich niedriger als bei **48**. Vermutlich kommt es durch den erhöhten elektronischen Druck des Triazolrings, welcher mit dem Chromophor konjugiert ist, zu einer Desaktivierung, so wie sie für Perylenfarbstoff **22** bereits beschrieben wurde.

Die untersuchten Strukturen zeigen einige interessante optische Eigenschaften. Die UV/Vis-Spektren der Perylenfarbstoffe **47** und **48** sind, wie bereits erwähnt, gegenüber **45** deutlich langwellig verschoben. Es zeigt sich, dass die Ketimingruppe durch die ausgelagerte Carbonylgruppe und die Amingruppe des Heterocyclus gestört wird, was eine bathochrome Verschiebung zur Folge hat. Dies widerspricht der von *Adachi* aufgrund von quantenchemischen Rechnungen aufgestellten Annahme, dass eine weitere bathochrome Verschiebung nicht durch eine Erweiterung des  $\pi$ -Systems oder zusätzliche Störung der Ketimingruppe erreicht werden kann<sup>[76]</sup>. Die optischen Eigenschaften der Perylenfarbstoffe **48** und **51** lassen den Rückschluss zu, dass die Amingruppe des Heterocyclus einen starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Farbstoffe hat. Außerdem weist die bisher unbekannte Farbstoffklasse im Vergleich zu den bekannten Ketiminderivaten eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf, was für die Dispergierfähigkeit der Farbstoffe förderlich ist.

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften der Farbstoffe und der hohen Fluoreszenzquantenausbeute eignen sich diese für Fluoreszenzmarkierungsexperimente. Um den Farbstoff an eine bestimmte Aufgabe anzupassen ist es jedoch notwendig, ihn zu funktionalisieren. Da die Derivatisierung an der Amingruppe zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften führt, wird versucht, ihn an einer anderen Stelle zu funktionalisieren. Hierbei bietet sich die Thiocarbonylgruppe von Perylenfarbstoff **48** an. Bei einer Derivatisierung an dieser Position sollte das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der Farbstoffe nicht beeinflusst werden. Außerdem ist die Thiocarbonylgruppe von **48** im Vergleich mit der Carbonylgruppe von **47** aufgrund der verminderten Resonanzstabilisierung deutlich reaktiver.

## 2.2.2 Derivatisierung des Perylenfarbstoffs 48 über eine 1,3-Dipolare Cycloaddition

Die 1,3-Dipolare Cycloaddition mit Thiocarbonylverbindungen und Diazomethan wurde erstmals von *Schönberg* beschrieben<sup>[77]</sup>. Es handelt sich hierbei um eine Variante der *Huisgen-Reaktion*, bei der ein Thioke-ton mit Diazomethan oder einem seiner Derivate umgesetzt wird. Das Ylid stellt dabei den nucleophilen 1,3-Dipol dar und die Thiocarbonylgruppe das Dipolarophil. Aufgrund des geringen HOMO-LUMO Abstands der Thiocarbonylgruppe eignet sich diese besonders für pericyclische Cycloadditionsreaktionen und ist deshalb in der Literatur auch als *Superdipolarophil* bekannt<sup>[78,79]</sup>. Bei der Reaktion mit Diazomethan entstehen Thiirane oder Dithiolane gemäß Abbildung 33.



**Abb. 33:** 1,3-Dipolare Cycloaddition eines Thioketons mit einem Diazomethanderivat

Der hier gezeigte Reaktionsmechanismus wurde in der Literatur bereits ausgiebig diskutiert und gilt als gesichert<sup>[80,81]</sup>. In dem geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt der Reaktion wird über eine 1,3-Dipolare Cycloaddition ein Thiodiazolderivat gebildet. Dieses zerfällt jedoch in den meisten Fällen sehr rasch unter Stickstoffabspaltung zu dem entsprechenden Thiocarbonylylid. Dieses postulierte Intermediat kann nicht isoliert werden, da über eine irreversible Cyclisierungsreaktion das entsprechende Thiiran gebildet wird<sup>[82]</sup>. Es ist jedoch möglich, das Thiocarbonylylid mit elektronenarmen Dipolarophilen abzufangen, wobei über eine weitere pericyclische Reaktion Dithiolane entstehen. Welches Diastereomer gebildet wird, hängt dabei maßgeblich von sterischen Faktoren ab. Werden die Reste zu voluminös, ist die Bildung des Dithiolans auch mit elektronenarmen Dipolarophilen nicht mehr möglich, und es erfolgt ausschließlich der monomolekulare Ringschluss zu dem entsprechenden Thiiran. Untersuchungen von *Kellog* haben dabei ergeben, dass das gebildete Thiocarbonylylid-Intermediat nicht planar, sondern bereits leicht verdreht vorliegt, was den konrotatorischen Ringschluss zu einem Thiiran erheblich erleichtert<sup>[83]</sup>.

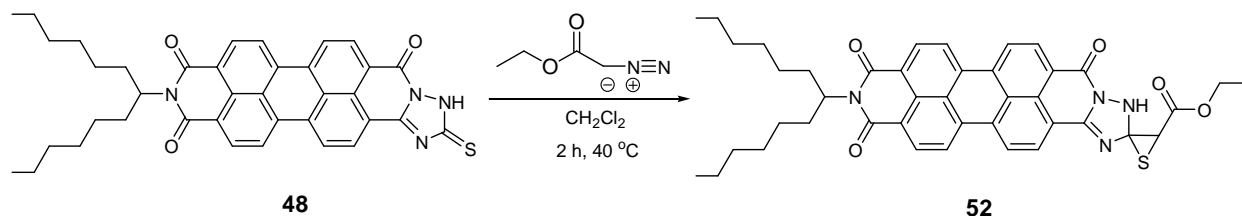
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Thiocarbonylverbindungen allgemein sehr reaktiv gegenüber 1,3-Dipolen sind. Sie werden bei der Cycloaddition von dem Diazomethanderivat nucleophil angegriffen. Elektronenarme Thiocarbonylverbindungen sind demnach besonders reaktiv. Die Art des bei der konzertierten Cycloaddition gebildeten Diastereomers wird hauptsächlich von sterischen Faktoren beeinflusst. Es wird ein Thiodiazolderivat gebildet, welches unter Stickstoffabspaltung zu einem Thiocarbonylylid zerfällt. Dieses ist nicht stabil und cyclisiert entweder zu dem entsprechenden Thiiran oder bildet mit einem weiteren Thiocarbonyl ein Dithiolan. Bei sterisch besonders anspruchsvollen Resten ist die Bildung des Übergangszustands  $\ddot{U}Z$  stark erschwert, so dass ausschließlich das entsprechende Thiiran gebildet wird. Die Reaktivität der Diazomethanverbindung kann über seine Nucleophilie bestimmt werden. Kinetische Messungen von *Mayr* haben gezeigt, dass elektronenreiche Verbindungen dabei besonders reaktiv sind<sup>[84]</sup>.



### 2.2.2.1 1,3-Dipolare Cycloaddition von Diazoessigsäureethylester mit **48**

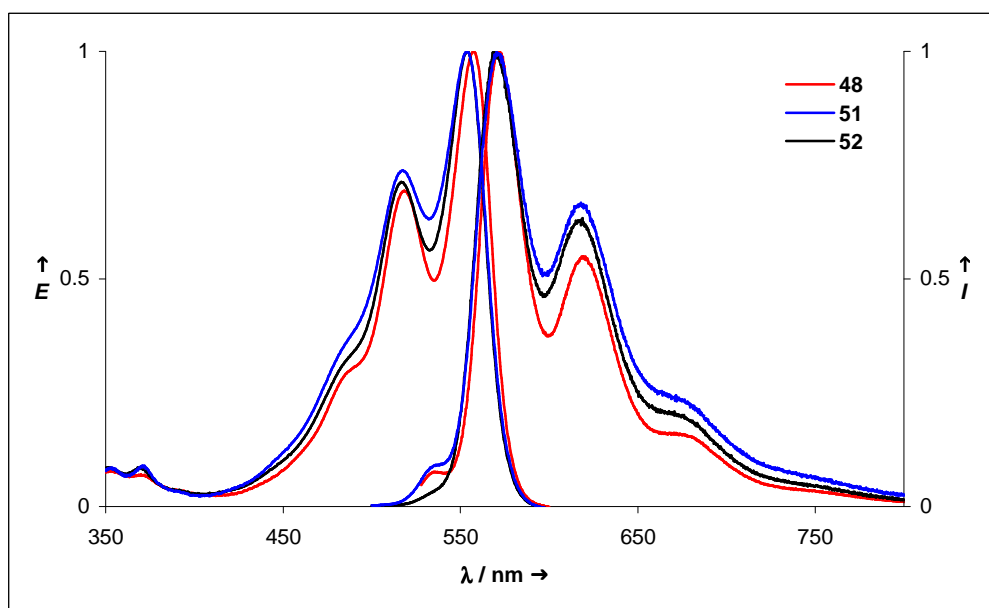
Da bei der Derivatisierung des Perylenfarbstoffs **48** eine funktionelle Gruppe eingeführt werden soll, bietet sich der Diazoessigsäureethylester an. Die Estergruppe stellt einen gut polarisierbaren Substituenten dar. Außerdem ist es möglich, diese mit Nucleophilen umzusetzen, so dass sie als Ankergruppe fungieren kann. Diazoessigsäureethylester ist bei 1,3-Dipolaren Cycloadditionen etwa so reaktiv wie Diphenyldiazomethan<sup>[84]</sup>.

Bei des Perylenfarbstoffs **52** wird **48** in Dichlormethan gelöst und bei 0°C mit Diazoessigsäureethylester versetzt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin erneut mit Diazoessigsäureethylester versetzt, auf 40°C erhitzt und weitere 2 Stunden gerührt. Das so erhaltene Produktgemisch wird anschließend säulenchromatographisch gereinigt, wobei man **52** in mäßiger Ausbeute erhält. Versuche, die Ausbeute durch längere Reaktionszeiten zu erhöhen, waren nicht erfolgreich. Es kommt hierbei verstärkt zu der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten.



**Abb. 34:** 1,3-Dipolare Cycloaddition von **48** mit Diazoessigsäureethylester

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **52** zeigt neben den für **48** erwarteten Signalen deutlich die Ethylestergruppe als Quartett bei 4.29 ppm und Triplet bei 1.34 ppm. Außerdem ist das Signal der Thiirangruppe, welche spirocyclisch an den Perylenchromophor gebunden ist, als Singulett bei 4.21 ppm zu sehen. Das IR-Spektrum weist eine weitere starke Absorption im Bereich der Carbonylgruppen bei 1716 cm<sup>-1</sup> auf, welche von der Estergruppe hervorgerufen wird. Diese Ergebnisse konnten durch das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum bestätigt werden. Die in der Literatur beschriebene Abspaltung von Schwefel bei Lagerung der Thiiranverbindungen tritt bei dem Perylenfarbstoff **52** nicht auf. Die Ursache hierfür ist vermutlich der sterische Anspruch des Perylenchromophors, sowie die elektronischen Eigenschaften der Thiirangruppe. Dies wird über das Massenspektrum bestätigt, da auch hier kein Indiz für eine entsprechende Verbindung zu sehen ist.



**Abb. 35:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **52** (schwarz) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **48** (rot) und **51** (blau)

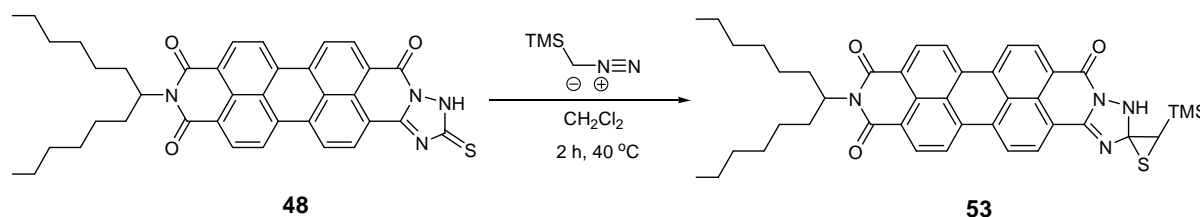
Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **52** zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu **48**. Das Absorptionsspektrum weist im Vergleich zu **48** eine hypsochrome Verschiebung von etwa 3 nm auf. Die relativen Intensitäten der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sind ähnlich wie bei **51** zu höheren Werten hin verschoben. Dabei kann eine besonders starke Zunahme im langwelligen Spektralbereich beobachtet werden.

Es zeigt sich, dass der Einfluss des bei der 1,3-Dipolaren Cycloaddition gebildeten spirocyclischen Substituentens auf die optischen Eigenschaften von **48** etwa vergleichbar ist mit dem Effekt der Alkylgruppe bei **51**. Dabei wird in beiden Fällen die elektronische Struktur des Heteroaromaten verändert, was sich auf das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der Farbstoffe auswirkt. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **52** in Chloroform beträgt 80 %.

### 2.2.2.2 1,3-Dipolare Cycloaddition von Trimethylsilyldiazomethan mit **48**

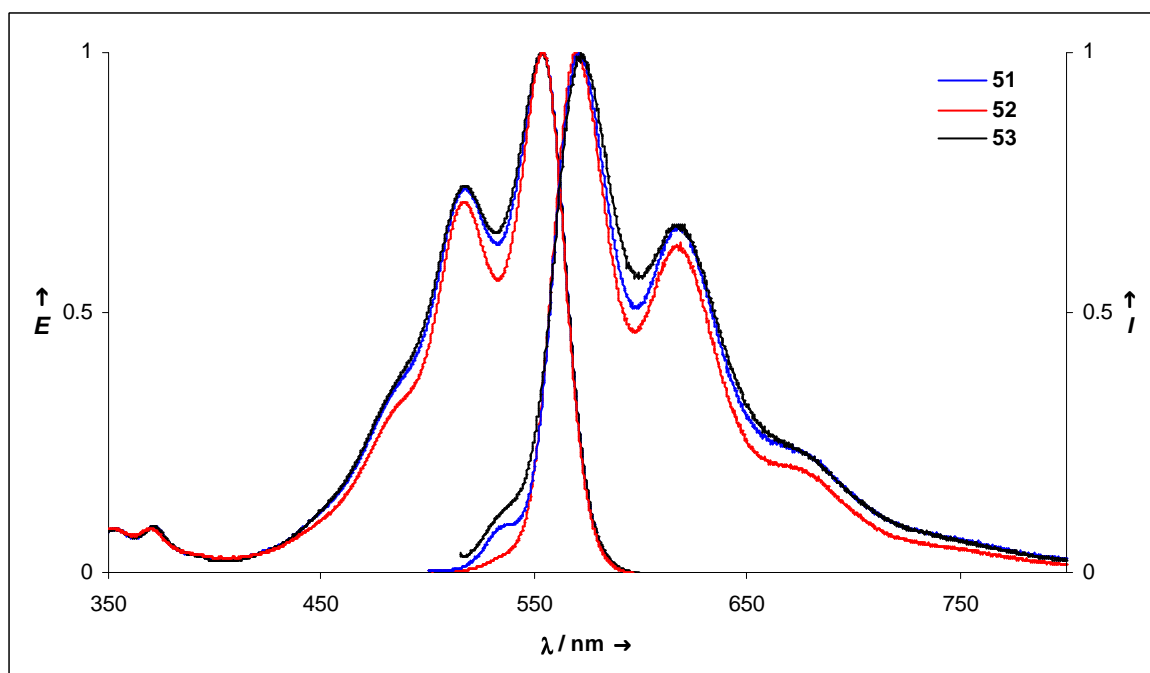
Die 1,3-Dipolare Cycloaddition mit Diazomethanderivaten soll darüber hinaus auf ihre Anwendbarkeit bei der Derivatisierung von **48** genauer untersucht werden. Aufgrund der geringen Ausbeute, welche bei der Reaktion mit Diazoessigsäureethylester erzielt wird, soll nun ein deutlich reaktiveres Diazomethanderivat eingesetzt werden. Wie oben beschrieben kann die Reaktivität der Diazomethanderivate über ihre Nucleophilie abgeschätzt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass Trimethylsilyldiazomethan in etwa doppelt so reaktiv ist wie Diazoessigsäureethylester<sup>[84]</sup>.

Die Synthese des Perylenfarbstoffs **53** erfolgt unter den oben genannten Reaktionsbedingungen. Hierbei wird **48** in Dichlormethan gelöst und mit Trimethylsilyldiazomethan umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wird **53** erhalten. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktionslösung zeigt einen im Vergleich mit **48** deutlich verbesserten Umsatz. Die Ursache hierfür ist die stark erhöhte Reaktivität der Diazomethanverbindung. Allerdings kann das Edukt auch nach 2 Stunden bei 40°C nicht vollständig umgesetzt werden. Versuche, die Reaktionsführung durch längere Reaktionszeiten zu verbessern, waren dabei nicht erfolgreich.



**Abb. 36:** 1,3-Dipolare Cycloaddition von **48** mit Trimethylsilyldiazomethan

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **53** zeigt das Signal der Thiirangruppe bei 2.68 ppm, welches im Vergleich zu **52** aufgrund der verminderten Entschirmung deutlich verschoben ist. Das Signal der Trimethylsilylgruppe ist als Singulett bei 0.22 ppm zu sehen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **52** bestätigt diese Ergebnisse und zeigt ebenfalls die Signale der Thiiran- sowie der Trimethylsilylgruppe. Das IR-Spektrum zeigt eine schwache Absorption bei  $3088\text{ cm}^{-1}$ , welche der NH-Gruppe des Heterocyclusses zugeordnet werden kann. Diese Ergebnisse konnten durch das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum bestätigt werden. Die in der Literatur bei Lagerung der Thiiranverbindungen beschriebene Abspaltung des Schwefelatoms tritt bei **53** nicht auf.



**Abb. 37:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **53** (schwarz) im Vergleich zu den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **52** (rot) und **51** (blau)

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **53** weist im Vergleich zu **51** und **52** nur geringfügige Unterschiede in der Schwingungsstruktur auf. Die erhöhte Elektronendichte des Heterocyclusses ist vermutlich für die leichte Verschiebung der relativen Intensitäten der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima zu höheren  $E$ -Werten verantwortlich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Derivatisierungsversuche von **49** über eine 1,3-Dipolare Cycloaddition der Thioharnstoffgruppe mit Diazomethanverbindungen erfolgreich verlaufen. Allerdings zeigt sich, dass die Ausbeuten dieser Reaktion selbst mit hochreaktiven Nucleophilen deutlich unter den in der Literatur angegebenen Ausbeuten mit elektronenarmen Thiocarbonylverbindungen liegen. Die elektronenreiche, aromatisch stabilisierte Thioharnstoffgruppe ist dabei nicht so gut für den nucleophilen Angriff des 1,3-Dipols geeignet. Neben dem elektronischen Einfluss spielen auch sterische Faktoren eine große Rolle. So wird bei der Reaktion auch nicht das klassische „Schönbergprodukt“ gebildet, sondern ausschließlich die entsprechende Thiiranverbindung. Die Bildung des Dithiolans wird dabei durch den sterischen Anspruch des Perylenchromophors verhindert.

Die optischen Eigenschaften der Perylenfarbstoffe **52** und **53** unterscheiden sich nur leicht von denen des Edukts **49**. Der Einfluss des Substituentens der Diazomethanverbindung ist hierbei nur gering. Allerdings zeigt sich, dass durch eine Erhöhung der Elektronendichte des

Triazolrings eine leicht hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums sowie eine Verschiebung der relativen Intensitäten zu höheren E-Werten, besonders im langwelligen Spektralbereich, erreicht werden.

## 2.3 Perylenfarbstoffe in wässriger Phase

### 2.3.1 Einleitung

Viele organische Fluoreszenzfarbstoffe sind in Wasser schwer löslich, was auf ihre lipophilen Grundstrukturen zurückzuführen ist. Der Einsatz als Pigment kommt für die meisten Fluoreszenzfarbstoffe jedoch nicht in Frage, da nur sehr wenige eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz aufweisen<sup>[83]</sup>. Die Ursache hierfür ist eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Chromophoren, welche bei Molekulkristallen und Aggregaten aufgrund der kleinen intermolekularen Abstände auftritt und die Fluoreszenz löscht<sup>[5]</sup>. Wie in Abschnitt 1.5 erwähnt, konnte in den letzten Jahren ein deutlich verstärktes Interesse an wasserlöslichen, hoch effizienten Fluoreszenzfarbstoffen für die Untersuchung von biologischen *in-vivo* oder *in-vitro* Systemen verzeichnet werden. Ein Forschungsschwerpunkt liegt dabei in der Untersuchung von lipophilen Mikrostrukturen im Nanometerbereich, welche in die wässrige Phase eingebracht werden können, sowie von wasserlöslichen Fluoreszenzfarbstoffen mit diesen Größenordnungen. Dabei sollen unter anderem biologische Prozesse wie der Membrantransport verschiedener natürlicher als auch synthetischer Substrate auf zellulärer Ebene visualisiert werden<sup>[23,24]</sup>. Die Perylenfarbstoffe würden sich in diesem Zusammenhang aufgrund ihrer diversen Vorteile gegenüber anderen Fluoreszenzfarbstoffen besonders gut eignen. Im Gegensatz dazu steht jedoch die geringe Löslichkeit der Perylenfarbstoffe in hochpolaren Medien. Es müssen besondere Maßnahmen getroffen werden, um die lipophilen Strukturen dabei in Lösung zu bringen. Außerdem weist der weitgehend planare Chromophor eine starke Aggregationstendenz auf, was zu einer Fluoreszenzlöschung führt. Dieser Anwendungsbereich ist deshalb bislang für die Perylenfarbstoffe größtenteils verschlossen geblieben.

Es gibt prinzipiell verschiedene Möglichkeiten, diesem Problem zu begegnen. Man hat sich in diesem Zusammenhang bislang darauf konzentriert, die Polarität der Struktur zu erhöhen. Wie in Abschnitt 1.4 berichtet, wurden bereits Versuche unternommen, den lipophilen Charakter der Farbstoffe durch Ladungen als Farbträger auf dem Chromophor oder durch polare Substituenten wie Sulfonsäuregruppen in der Peripherie der Chromophore zu vermindern und so die Löslichkeit im wässrigen Medium zu ermöglichen<sup>[5,15,84]</sup>. Diese Versuche waren jedoch nur bedingt erfolgreich und konnten nicht verallgemeinert werden.

Alternativ kann der Farbstoff durch geeignete Zusätze in Form einer Dispersion direkt in das wässrige Medium eingebracht werden. Hierbei wird in der Literatur von Dispersionen aus kristallinem Material berichtet, bei denen eine Verteilung bis auf Nanometer-Dimensionen gelingt<sup>[85]</sup>. Es sind auch spezielle Fluoreszenzfarbstoffe mit einem labilen Kristallgitter bekannt, die unter Einwirkung von Ultraschall in wässriger Lösung verteilt werden können<sup>[21]</sup>. Auf diese Weise werden jedoch nur geringe Konzentrationen an Nanopartikeln erreicht, da diesbezüglich eine Begrenzung durch Flokkulationseffekte besteht. Es wurde auch von Untersuchungen an Nanopartikeln in Form farbstoffdotierter Liposome berichtet<sup>[86,87]</sup>. Ein grundsätzliches Problem stellt hierbei die Aggregationstendenz der Farbstoffmoleküle dar, welche auch bei geringer Konzentration schon beträchtlich ist, so dass keine langzeitstabilen Lösungen gebildet werden. Außerdem sind diese Dispersionssysteme nur für speziell angepasste Farbstoffe ausgelegt. Es wird also ein für Perylenbisimide universell anwendbares Dispergiermittel benötigt, mit dem langzeitstabile, stark fluoreszierende wässrige Lösungen hergestellt werden können.

### 2.3.2 Kolloide Systeme in wässriger Phase

Die Grenzflächen- und Kolloidchemie beschäftigt sich mit Teilcheneigenschaften in kolloiden Dimensionen sowie mit dem Aufbau und den Eigenschaften verschiedener Arten von Grenzflächen. *Graham*, der erste Präsident der berühmten *Chemical Society of London*, kann als einer der Begründer der Kolloidchemie angesehen werden, da er als erster Wissenschaftler den Begriff Kolloid einführte und prägte. Eine quantitative, theoretische Beschreibung der Eigenschaften von Absorptionsschichten und Grenzflächen sowie der Stabilität von Dispersionskolloiden erfolgte Anfang des 20. Jahrhunderts durch *Derjagin* und *Landau* sowie unabhängig von ihnen durch *Verwey* und *Overbeek*, welche wir heute als DLVO-Theorie bezeichnen<sup>[88]</sup>. Zu dieser Zeit trat auch ein neues Teilgebiet der Kolloidchemie in Erscheinung, welches wir heute als *Tensidchemie* bezeichnen. Hierbei wird die Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe auf die Ober- und Grenzflächenspannung reiner Flüssigkeiten bei der Bildung von Absorptionsschichten oder deren Auflösung in der Volumenphase zu Mizellkolloiden und lyotropen Flüssigkristallen in tensidhaltigen Mehrstoffsystemen untersucht.

Unter einem Dispersionskolloid versteht man in diesem Zusammenhang ein heterogenes Gemisch aus mindestens zwei Stoffen, die sich nicht oder kaum ineinander lösen oder chemisch miteinander verbinden. Die disperse Phase wird dabei möglichst fein in dem Dispersionsmedium verteilt. Der kolloid-disperse Zustand ist dabei ein Zwischenbereich, der auf der einen Seite angrenzt an molekulare Dimensionen echter Lösungen oder Mischungen, und auf der anderen Seite durch makroskopisch unterscheidbare Heterogenität festgelegt ist. Die mittlere Teilchengröße liegt dabei zwischen 1 nm und 500 nm. Die Einteilung kolloider Systeme erfolgt in *Dispersionskolloide*, *Molekülkolloide* und *Assoziationskolloide*.

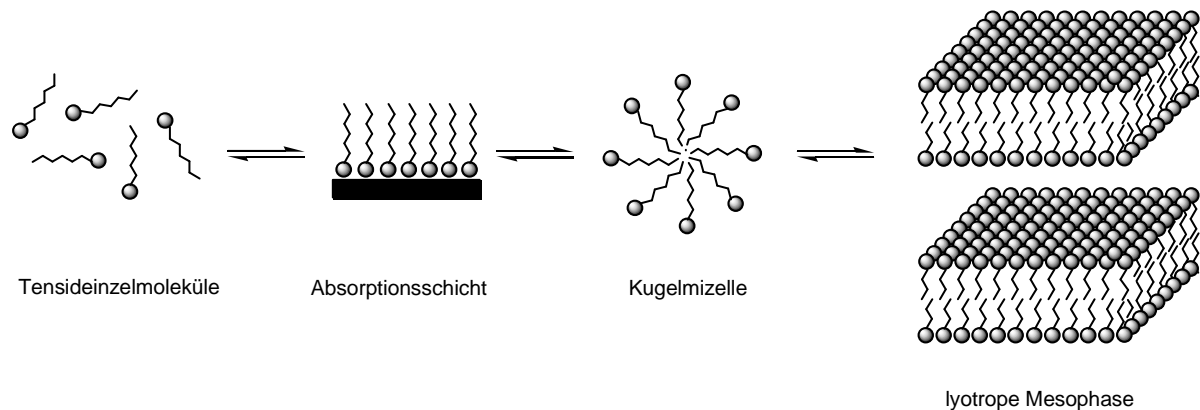
*Dispersionskolloide* sind thermodynamisch instabile Systeme hydrophober Kolloide bestehend aus Dispersionsmittel und disperser Phase. Das zu dispergierende Substrat ist dabei definitionsgemäß ein Feststoff. Die kolloide Verteilung ist überwiegend polydispers. Es handelt sich also um Teilchen unterschiedlicher Größe und Gestalt. Eine der hervorstechenden Eigenschaften von Dispersionen ist die Alterung und der Zerfall durch Koagulation.

*Molekülkolloide* sind thermodynamisch stabile hydrophile Systeme, die als makromolekulare Lösung existieren. Die Partikel werden dabei aus Makromolekülen gebildet. Folglich wird die



kolloide Größenordnung von den Dimensionen des Makromoleküls vorgegeben. Lineare Polymere nehmen dabei eine geknäulte Gestalt an. Entsprechend dem Polymerisationsgrad des Makromoleküls liegt auch hier eine polydisperse Verteilung vor.

*Assoziationskolloide* sind thermodynamisch stabile hydrophile Systeme, welche sich durch eine Aggregation von Tensidmolekülen in polaren oder apolaren Dispersionsmedien bilden. Diese Assoziate entstehen spontan und reversibel in Form eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den Einzelmolekülen und den Mizellen. Diese treten relativ abrupt bei einer bestimmten Konzentration auf, welche als *kritische Mizellbildungskonzentration* bekannt ist. Die Gestalt sowie Assoziationszahl und Dispersität der Mizelle werden von einer Reihe verschiedener Faktoren, wie Aufbau und Ladung der Tenside, Polarität des Dispersionsmittels, Tensidkonzentration und Temperatur beeinflusst.



**Abb. 38:** Stufenweiser Prozess bei der Bildung von Assoziationskolloiden aus Tensideinzelmolekülen

Das feste Tensid löst sich im ersten Schritt zu Einzelmolekülen in der wässrigen Phase auf. Diese lagern sich daraufhin an einer Grenzfläche als Absorptionsschicht an. Werden weitere Tensidmoleküle eingebracht, löst sich die Absorptionsschicht in der Volumenphase des Dispergiermediums unter der Ausbildung von Assoziaten. Dieser Prozess beginnt, sobald die *kritische Mizellbildungskonzentration* erreicht wird, welche maßgeblich von dem chemischen Aufbau der Detergenzien bestimmt wird. Die Tensidmoleküle aggregieren dabei zu kugel- oder stäbchenförmigen Mizellen. Mit dem Auftreten der Assoziate sind spezielle Solubilisierungseigenschaften verbunden, welche genutzt werden können, um lipophile Strukturen in der wässrigen Phase zu stabilisieren. Werden für diese Aggregationsprozesse weitere Tensideinzelmoleküle aus der Volumenphase nachgeliefert, erhöht sich die Anzahl der Assoziate in der Volumenphase, und es werden spezifische kubische, hexagonale oder lamellare Überstrukturen gebildet. Diese werden auch als lyotrope Mesophasen bezeichnet. Die Bildung der Assoziate ist ein überwiegend entropiegetriebener Prozess, der

thermodynamisch über das Assoziations- oder das Phasenseparationmodell beschrieben werden kann<sup>[89]</sup>.

### 2.3.3 Dispersität der Assoziationskolloide in wässriger Phase

Es ist möglich, über den Aggregationsprozess der Tensideinzelmoleküle Strukturen im Nanometerbereich herzustellen. Hierbei ist es notwendig, die Größenverteilung dieser Strukturen zu bestimmen. Da es sich um dynamische Systeme handelt, welche unter anderem von dem Volumen des Dispersionsmediums abhängig sind, muss die Bestimmung in Lösung erfolgen. Die Partikelgrößenbestimmung über die *dynamische Lichtstreuung* (DLS) hat sich in diesem Zusammenhang als besonders effizient erwiesen.

Die Theorie der dynamischen Lichtstreuung knüpft an das *Dopplerprinzip* an und beruht auf der Diffusion der Partikel nach der *Brownschen Molekularbewegung*. Die Partikel werden hierbei mit Licht bestrahlt, wobei es zu einer Wechselwirkung nach *Rayleigh* kommt, welche die elastische Streuung elektromagnetischer Wellen an Teilchen beschreibt, deren Durchmesser klein im Vergleich zur Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ist. Die Strahlung der einzelnen Streuzentren überlagert sich, so dass ein charakteristisches Interferenzmuster detektiert wird. Erfolgt die Bestrahlung mit dem monochromatischen und kohärenten Licht eines Lasers, führt diese Interferenz zu kleinen Fluktuationen in der Streuintensität, da sich die Abstände der Streuzentren zueinander durch die Molekularbewegung nach *Brown* ständig ändern. Analysiert man diese Fluktuationen, welche auch als Dopplereffekt zu verstehen sind, hinsichtlich der Zeitskala, auf der sie passieren, über die sich aus der *Konzentrationswelle* ergebende *Korrelationsfunktion*, so kann der Diffusionskoeffizient der Partikel bestimmt werden. Bei einer polydispersen Partikelverteilung muss hierbei für jede Partikelgröße eine eigenständige *Korrelationsfunktion* bestimmt werden.

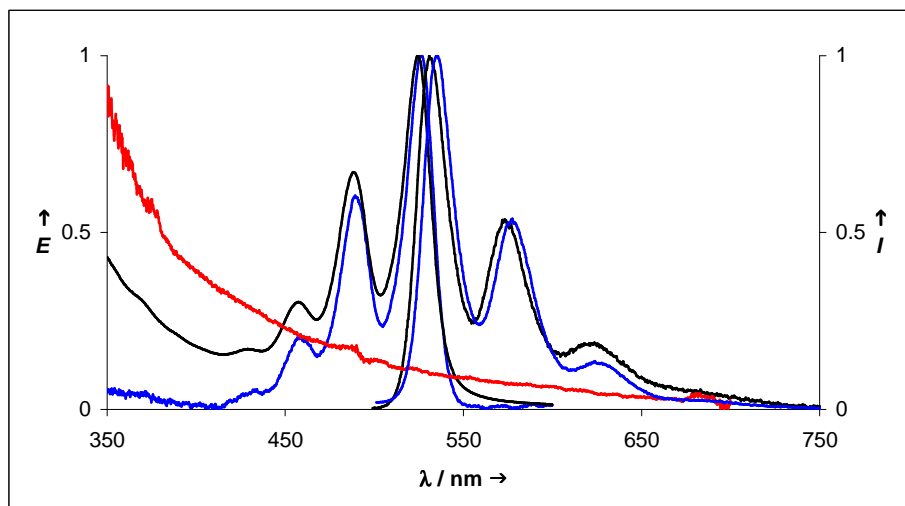
$$R_h = \frac{k T}{6 \pi \eta D}$$

Über die *Stokes-Einstein-Gleichung* kann anschließend, wenn der Translationsdiffusionskoeffizient  $D$  sowie die Viskosität  $\eta$  des Lösemittels bekannt sind, mit der Boltzmannkonstante  $k$  und der Temperatur  $T$  der hydrodynamische Radius  $R_h$  der Partikel bestimmt werden<sup>[90,91]</sup>.

### 2.3.4 Perylenfarbstoffe als Assoziationskolloid in wässriger Phase

Eine der wesentlichen Eigenschaften von Assoziationskolloiden ist die Befähigung zur Solubilisierung. Hierunter versteht man die Fähigkeit der Mizellen Tensid-Lösungs-Substanzen, die in dem eingesetzten Dispersionsmittel unlöslich sind, in Lösung zu bringen. Bei dem Aggregationsprozess der Amphiphilie zu Assoziationskolloiden entsteht eine hydrophile Grenzfläche, welche durch die polaren Kopfgruppen der Detergenzien aufgebaut wird. Im Inneren des Assoziats bildet sich eine lipophile Mikrostruktur aus. Diese wird vornehmlich durch die Schwanzgruppe des Tensids bestimmt und zeigt dabei ähnliche Eigenschaften wie gängige organische Lösemittel. Die lipophile Substanz wird bei dem Solubilisierungsprozess in die lipophile Mikrostruktur des Assoziats eingelagert. Naturgemäß ist dieser Vorgang durch die Gestalt der Mizelle räumlich begrenzt und von der Anzahl der Einzelmoleküle in der Mizelle abhängig. Das Volumen des Mizellinneren wächst durch die Aufnahme der lipophilen Strukturen an. Da jedoch die Zahl der hydrophilen Kopfgruppen nicht in gleichem Maße zunimmt und gegen die Grenzflächenspannung der Mizelloberfläche erfolgt, wird ein Grenzwert erreicht, über den hinaus keine Aufnahme mehr möglich ist. Dies erklärt die begrenzte Aufnahmekapazität der Mizellen im Verlauf der Solubilisierung.

Wie im Abschnitt 1.5 erwähnt, ist es vor kurzem gelungen, symmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit einer oberflächenaktiven Substanz in eine wässrige Lösung einzubringen und bis auf Nanometer-Dimensionen zu verteilen. Hierbei wird der Perylenfarbstoff **2** in dem lipophilen Dispergiermittel gelöst und anschließend in der hundertfachen Menge an destilliertem Wasser verteilt. Bei dem hier eingesetzten Tensid handelt es sich um ein maleiniertes Leinöl, welches als Bomol-4N<sup>®</sup> kommerziell erhältlich ist. Dabei wird eine stabile, stark fluoreszierende Lösung erhalten, welche selbst bei wochenlanger Lagerung keine Phasentrennung oder Abnahme der Färbung und Fluoreszenz zeigt<sup>[25]</sup>. Die so erhaltene Lösung kann über eine D5-Glassfritte abfiltriert werden, ohne dass farbige Rückstände in der Fritte zurückgehalten werden. Die Porosität einer D5-Glasfritte beträgt dabei 1.0 µm bis 1.7 µm, wobei bereits Strukturen, welche deutlich kleiner sind, zurückgehalten werden<sup>[92,93]</sup>. Die Partikelgröße konnte über eine DLS-Messung bestätigt werden. Das Maximum der Verteilung liegt bei 60 nm, wobei eine ungewöhnlich schmale Verteilung vorliegt, bei der die Partikelgröße 600 nm nicht überschritten wird.



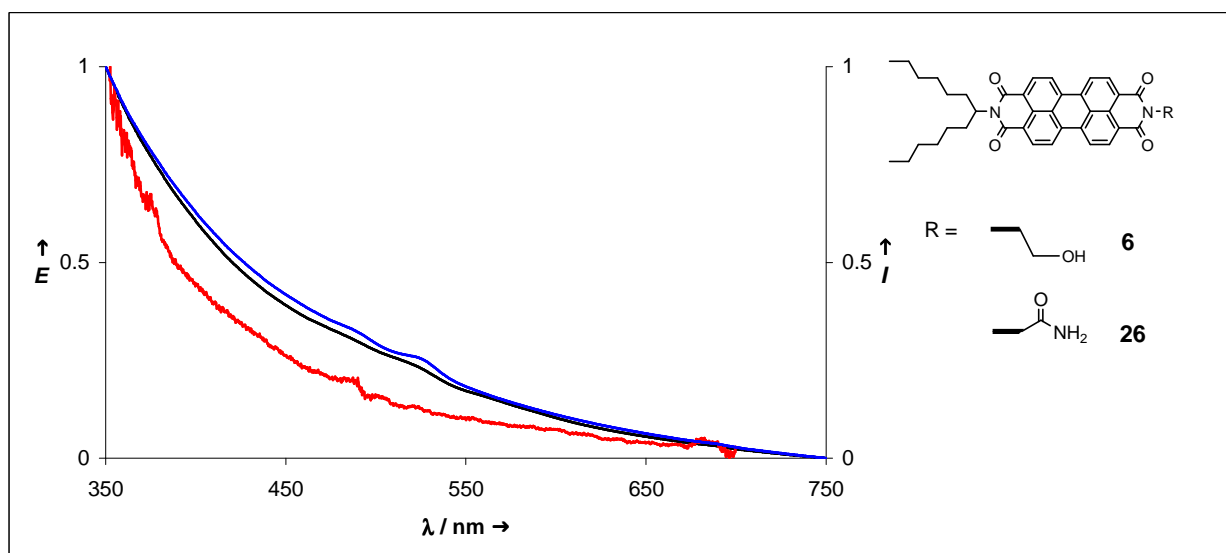
**Abb. 39:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion von **2** in Wasser (schwarz) sowie molekular dispers gelöst in Chloroform (blau) und Absorptionsspektrum von Bomol-4N® in Wasser (rot)

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion von **2** in Wasser zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur. Die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sind kaum verändert und liegen innerhalb von 2 nm Abweichung gegenüber einer verdünnten Lösung von Perylenfarbstoff **2** in Chloroform. Es zeigt sich jedoch eine deutliche Abweichung in den Intensitäten der Absorptionsbanden. Diese sind besonders im kurzwelligen Bereich zu höheren  $E$ -Werten verschoben. Ein Vergleich mit den optischen Eigenschaften einer Lösung des reinen Tensids in Wasser zeigt, dass diese Abweichung durch die Absorption und Lichtstreuung des Dispergiermittels hervorgerufen wird, welche in diesem Bereich beträchtlich ist. Eine Aggregation der Farbstoffmoleküle in den lipophilen Mikrostrukturen kann dabei weitestgehend ausgeschlossen werden. Dies deutet darauf hin, dass die Chromophore isoliert in der Mizelle vorliegen und in keinerlei Wechselwirkung zueinander treten. Die gemessene Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion von **2** in Wasser liegt nahe bei 100 % und deutet so ebenfalls auf isolierte, in Dispergiermittel eingehüllte Chromophore hin. Der Farbstoff sollte dabei aufgrund des lipophilen Charakters des Chromophors sowie seiner aliphatischen Substituenten eine erhöhte Stabilität im Zentrum der Mizelle aufweisen, da hier der löslichkeitsmindernde Einfluss der wässrigen Phase am schwächsten ist.

Eine Wechselwirkung mit Substraten außerhalb der Mizelle ist dabei aufgrund des räumlichen Abstands nur schwer möglich, was den potentiellen Anwendungsbereich stark einschränkt. Deshalb soll im Folgenden untersucht werden, ob es möglich ist, die Bildung der Nanopartikel durch veränderte Substituenten in der Peripherie der Perylenchromophore zu steuern und den Farbstoff so am Rand der Mizelle zu stabilisieren.

### 2.3.5 Unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe als Assoziationskolloid in wässriger Phase

Es werden funktionelle Perylenfarbstoffe benötigt, welche einerseits eine ausreichende Löslichkeit in dem lipophilen Dispergiermittel aufweisen und andererseits polare oder polarisierbare Gruppen in der Peripherie besitzen, die sie am Rand der Mizelle durch eine Wechselwirkung mit dem polaren Lösungsmittel stabilisieren. Die Löslichkeit in dem Dispergiermittel soll hierbei durch aliphatische Substituenten erreicht werden. Über den polaren oder polarisierbaren Substituenten wird versucht, die Position des Farbstoffmoleküls bei der Bildung der Assoziatete gezielt einzustellen. Die Synthese der untersuchten Farbstoffe wurde in Abschnitt 2.1 ausführlich erläutert. Die Herstellung der Nanodispersionen erfolgt nach einer leicht abgewandelten Synthesevorschrift<sup>[25]</sup>. Die Perylenfarbstoffe werden hierbei als Feststoff mit ein paar Tropfen Chloroform zu dem Dispergiermittel gegeben und 24 bis 48 Stunden bei 40°C gerührt. Die Mischung aus Farbstoff und Dispergiermittel wird dabei wiederholt mit Ultraschall behandelt. Anschließend wird die fluoreszierende, hochviskose Flüssigkeit in die hundertfache Menge Wasser eingerührt. Die so erhaltene wässrige Lösung wird im letzten Schritt über eine D5-Glassfritte abfiltriert.



**Abb. 40:** Absorptionsspektrum einer Nanodispersion von **6** (schwarz) und **26** (blau) in Wasser, sowie das Absorptionsspektrum von reinem Bomol-4N® in Wasser (rot).

Das Absorptionsspektrum des in wässriger Phase dispergierten Perylenfarbstoffs **6** zeigt nicht die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur, sondern entspricht weitgehend dem Absorptionsspektrum des reinen Tensids in Wasser. Die Absorptionsmaxima werden dabei vollständig durch die Eigenabsorption des Dispergiermittels überdeckt. Es wird

eine trübe Lösung erhalten, welche kaum gefärbt ist und keine detektierbare Fluoreszenz aufweist. Die Ursache hierfür ist der Einfluss der stark polaren Hydroxylgruppe. Mit zunehmender Polarität des Substituenten steigt die Aggregationstendenz des Farbstoffs, während die Löslichkeit in dem lipophilen Dispergiermittel abnimmt. Dies kann auch durch den lösungsvermittelnden Einfluss des aliphatischen Substituenten nicht kompensiert werden.

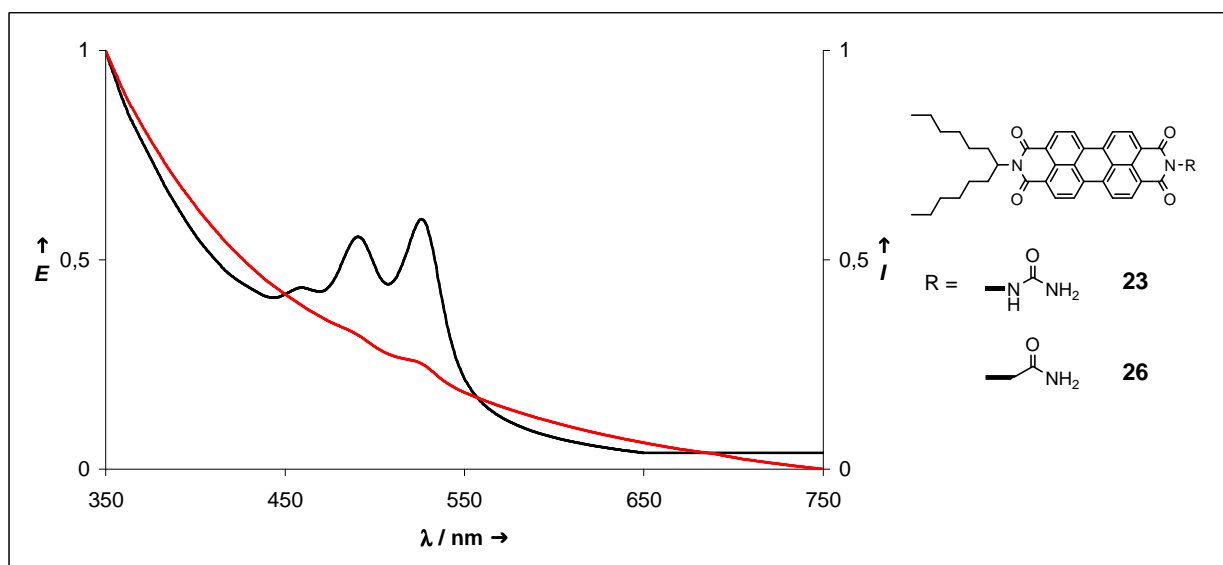
Das Absorptionsspektrum des in wässriger Phase dispergierten Perylenfarbstoffs **26** zeigt ebenfalls nicht die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur. Die Eigenabsorption des Dispergiermittels überdeckt auch hier das Absorptionsspektrum des Farbstoffs weitestgehend. Allerdings ist die Lage der Absorptionsbanden, welche durch den Perylenfarbstoff hervorgerufen werden, noch zu erahnen. Obwohl sich das Lösungsverhalten des Farbstoffs in dem Dispergiermittel gegenüber **6** etwas verbessert hat, ist auch hier der ungünstige Einfluss der polaren Säureamidgruppe, welche sich in direkter Nachbarschaft zu dem lipophilen Chromophor befindet, stark ausgeprägt.

Es zeigt sich also dass bei Perylenfarbstoffen mit stark polaren Substituenten in unmittelbarer Nähe zu dem Chromophor ein grundsätzliches Problem bei der Löslichkeit in dem Dispergiermittel besteht. Dies wird auch bei der Filtration der Nanodispersion von **6** und **26** durch eine D5-Glasfritte deutlich, da hier ein Großteil des Farbstoffs in der Fritte zurückbleibt. Um diesem Problem zu begegnen, sind zwei unterschiedliche Konzepte denkbar. Entweder kann eine *Spacergruppe* eingebracht werden, welche den polaren Substituenten räumlich von dem Chromophor trennt, oder die polare Gruppe selbst kann verändert werden. Durch das Einbringen einer sterisch anspruchsvollen, lipophilen *Spacergruppe* sollte einerseits die Aggregationstendenz des Farbstoffs vermindert und andererseits die Löslichkeit in dem lipophilen Dispergiermittel erhöht werden. Alternativ kann der polare Substituent durch einen stark polarisierbaren ersetzt werden. Auf diese Weise sollte der ungünstige Einfluss des Substituenten auf das Lösungsverhalten des Farbstoffs verringert werden, aber dennoch eine Wechselwirkung mit der wässrigen Phase möglich sein.

Eine Harnstoffgruppe stellt in diesem Zusammenhang einen interessanten Kompromiss dar. Sie ist bei weitem nicht so polar wie beispielsweise eine Hydroxylgruppe, so dass der ungünstige Einfluss des Substituenten auf die Löslichkeit des Farbstoffs in dem Dispergiermittel deutlich schwächer ausgeprägt sein sollte. Dennoch ist die leicht polarisierbare Harnstoffgruppe dazu befähigt, mit der wässrigen Phase sowie den polaren

Kopfgruppen des Tensids eine starke Wechselwirkung einzugehen. Aufgrund der Resonanzstabilisierung ist hier die Elektronendichte über vier Atomzentren verteilt.

Es zeigt sich, dass bei der Herstellung einer Nanodispersion aus Perylenfarbstoff **23** in Wasser nach der oben beschriebenen Synthesevorschrift deutlich stärker gefärbte Lösungen erhalten werden. Das Absorptionsspektrum weist im Vergleich mit Perylenfarbstoff **6** und **26** deutlich die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur auf. Der ungünstige Einfluss der Harnstoffgruppe auf das Lösungsverhalten des Farbstoffs in dem Dispergiermittel ist im Vergleich zu einer Hydroxyl- oder Säureamidgruppe deutlich schwächer ausgeprägt, obwohl sich der polarisierbare Substituent noch in unmittelbarer Nähe zu dem lipophilen Chromophor befindet. Dennoch wird auch hier ein Großteil des Absorptionsspektrums des Farbstoffs durch die Eigenabsorption und Lichtstreuung des Dispergiermittels überdeckt. Es werden noch relativ große Mengen an Dispergiermittel benötigt, um ausreichende Mengen an Farbstoff zu lösen.



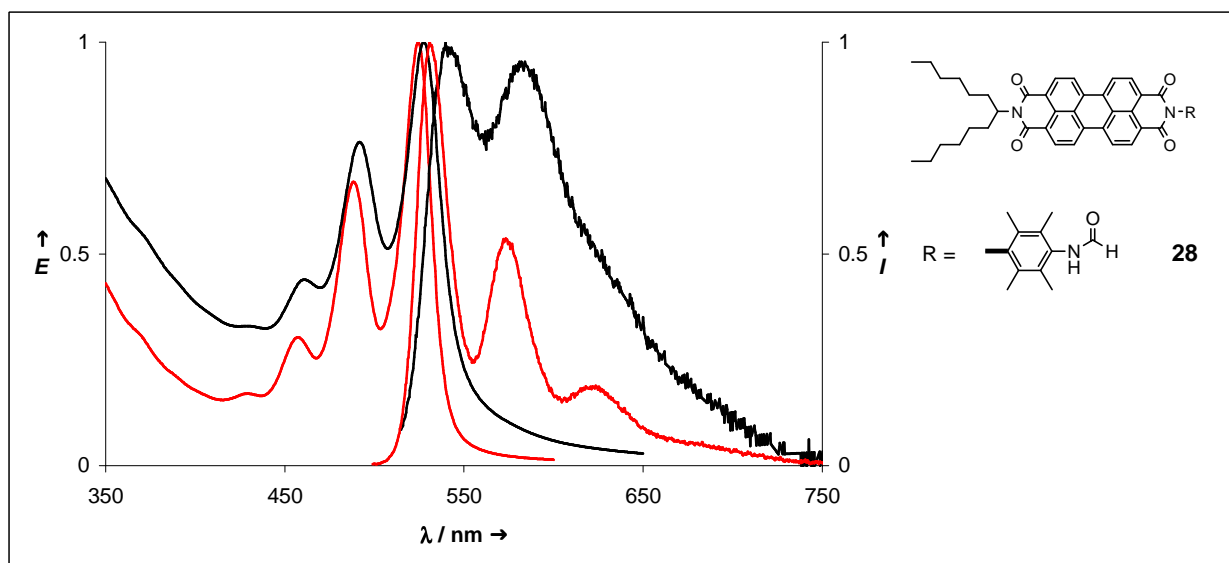
**Abb. 41:** Absorptionsspektrum einer Nanodispersion von **23** (rot) und **26** (schwarz) in wässriger Phase

Um die Löslichkeit des Farbstoffs in dem Tensid weiter zu verbessern, wird ein Tetramethylphenylspacer eingebracht. Dieser sterisch anspruchsvolle, lipophile Substituent sollte der Aggregationstendenz der Farbstoffe entgegenwirken und dabei die Löslichkeit in dem Dispergiermittel stark verbessern.

Die Herstellung der Nanodispersion von Perylenfarbstoff **28** erfolgt ebenfalls nach der oben beschriebenen Strategie. Es wird dabei eine stark gefärbte Lösung erhalten, welche auch bei

einer Lagerung über mehrere Wochen keine Phasentrennung oder Abnahme der Färbung und Fluoreszenz zeigt.

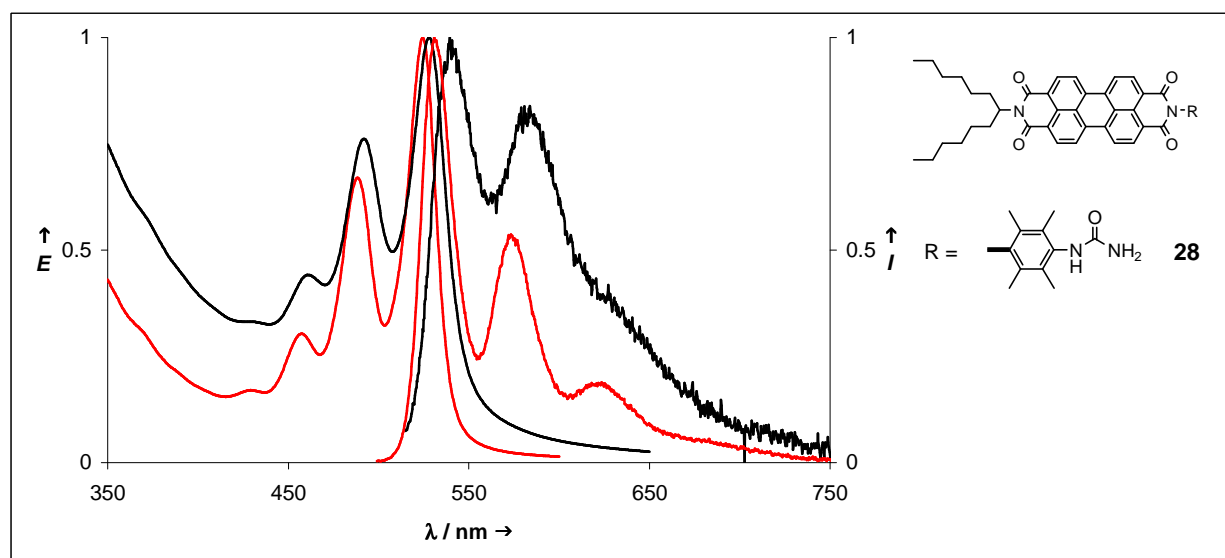
Es ist gelungen, die Löslichkeit in dem Dispergiermittel durch den Tetramethylphenylspacer so weit zu erhöhen, dass trotz der polaren Formamidgruppe stabile, fluoreszierende Nanopartikel entstehen. Das Absorptionsspektrum von **28** weist deutlich die charakteristische Schwingungsstruktur der Perylenbisimide auf. Die Abweichung zu höheren *E*-Werten besonders im kurzwelligen Bereich ist aufgrund der verbesserten Löslichkeit in dem Dispergiermittel im Gegensatz zu den bisher untersuchten Nanodispersionen deutlich schwächer ausgeprägt. Im Vergleich zu einer Nanodispersion von **2** in Wasser zeigen sich auffällige Unterschiede besonders bei den Fluoreszenzspektren der Farbstoffe. Die Fluoreszenzmaxima sind etwa um 6 nm bathochrom verschoben, außerdem ist die zweite Fluoreszenzbande stark erhöht, was auf eine Aggregation der Farbstoffmoleküle in den lipophilen Mikrostrukturen zurückzuführen ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute der wässrigen Lösung liegt etwa bei 20 %. Die Ursache für die Unterschiede im Vergleich zu einer Nanodispersion von **2** in wässriger Lösung ist die veränderte Lage der Farbstoffmoleküle in den aus Dispergiermittel gebildeten Mizellen. Dieser wird durch den polarisierbaren Substituenten am Rand der Mizelle stabilisiert, so dass eine Wechselwirkung mit dem Dispergiermedium möglich ist. Aufgrund der räumlichen Nähe des weitgehend lipophilen Farbstoffs zu der wässrigen Phase aggregiert dieser teilweise, was zu einer veränderten Schwingungsstruktur des Fluoreszenzspektrums und zu der verminderten Fluoreszenzquantenausbeute führt.



**Abb. 42:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion von **28** (schwarz) im Vergleich mit einer Nanodispersion von **2** in Wasser (rot)



Die besten Ergebnisse werden mit dem Perylenbisimid **25** erzielt. Hier wird sowohl der löslichkeitssteigernde Effekt der Spacergruppe als auch der förderliche Einfluss der leicht polarisierbaren Harnstoffgruppe genutzt. Der Farbstoff weist eine hervorragende Löslichkeit in dem Dispergiermittel auf, so dass nach dem Einrühren in die wässrige Phase auch eine stark gefärbte Lösung erhalten wird, welche bei einer Lagerung über mehrere Wochen keine Phasentrennung oder Abnahme der Färbung und Fluoreszenz zeigt. Das Absorptionsspektrum von **25** zeigt ebenfalls die charakteristische Schwingungsstruktur der Perylenbisimide und ist mit dem Absorptionsspektrum von **28** fast deckungsgleich. Das Fluoreszenzspektrum von **25** ist im Vergleich zu **2** um etwa 6 nm bathochrom verschoben. Die bei dem Fluoreszenzspektrum von **28** beobachtbare Abweichung zu höheren *E*-Werten besonders bei der zweiten Fluoreszenzbande tritt auch hier in Erscheinung. Allerdings ist sie bei weitem nicht so stark ausgeprägt. Die Solvatochromie des Farbstoffs stellt wie oben erläutert ein Indiz für die Stabilisierung des Chromophors am Rand der Mizelle dar. Die Fluoreszenzquantenausbeute einer wässrigen Lösung von **25** beträgt etwa 30 % und ist damit deutlich höher als bei **28**. Die Ursache hierfür ist die verbesserte Löslichkeit in dem Dispergiermittel, welche durch die leicht polarisierbare Harnstoffgruppe hervorgerufen wird. Der polarisierbare Substituent wird dabei effektiv durch den Tetramethylphenylspacer von dem lipophilen Chromophor abgeschirmt.

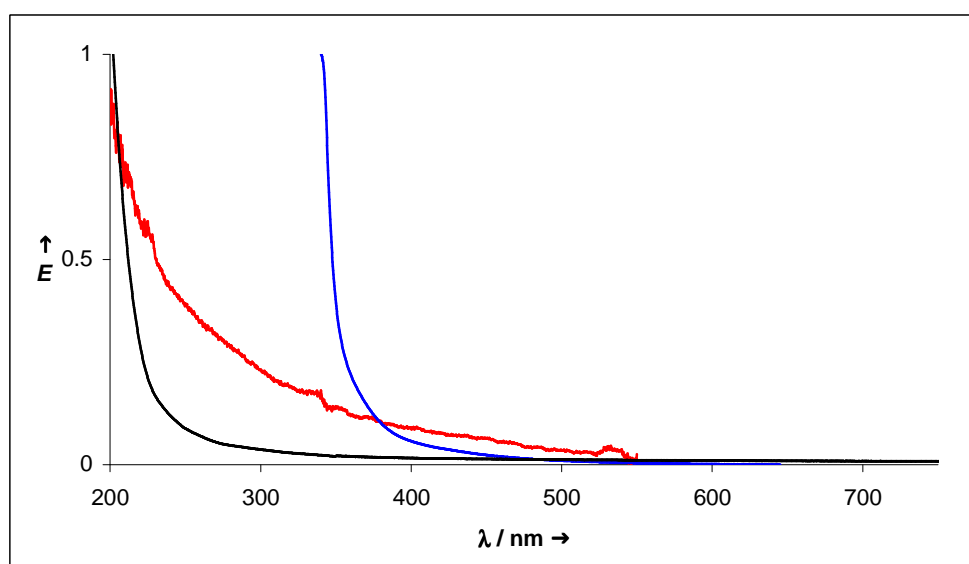


**Abb. 43:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion von **25** (schwarz) im Vergleich mit einer Nanodispersion von **2** in Wasser (rot)

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Perylenfarbstoffe mit stark polaren Substituenten, welche sich in unmittelbarer räumlicher Nähe zu dem lipophilen Chromophor befinden, aufgrund einer starken Aggregationstendenz keine ausreichende Löslichkeit in dem Dispergiermittel aufweisen. Es ist jedoch möglich, diesen ungünstigen Einfluss über lipophile Spacergruppen zu kompensieren. Außerdem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den stark polaren Substituenten durch einen leicht polarisierbaren zu ersetzen. Die besten Ergebnisse wurden in diesem Zusammenhang mit einem Tetramethylphenylspacer und der leicht polarisierbaren Harnstoffgruppe erzielt. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion von **25** in wässrigem Medium deutet hierbei auf weitgehend isolierte, von Dispergiermittel eingehüllte Chromophore hin. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass es möglich ist, die Lage der Farbstoffe in den lipophilen Mikrostrukturen über Substituenten in der Peripherie des Perylenchromophors zu steuern und am Rand der aus Dispergiermittel gebildeten Mizelle über eine Wechselwirkung des polarisierbaren Substituentens mit der wässrigen Phase zu stabilisieren.

Allerdings ergeben sich verschiedene grundlegende Probleme mit dem eingesetzten Dispergiermittel. Das maleinierte Leinöl, welches als Bomol-4N<sup>®</sup> kommerziell erhältlich ist, zeigt besonders im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums eine starke Eigenabsorption. Die über eine Verteilung des Dispergiermittels in wässriger Phase erhaltenen Lösungen sind aus diesem Grund stets milchig trüb. Außerdem weisen unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit stark polaren Gruppen in unmittelbarer Nähe zu dem Chromophor nur eine geringe Löslichkeit in dem Dispergiermittel auf, so dass große Mengen von diesem benötigt werden, um die Farbstoffe molekulardispers zu lösen. Dieses Problem wird besonders bei den Nanodispersionen der Perylenfarbstoffe **6** und **26** deutlich, da hier das Absorptionsspektrum fast vollständig von der Eigenabsorption des Tensids überdeckt wird. Erst über eine Funktionalisierung mit lipophilen Spacergruppen und stark polarisierbaren Substituenten werden auswertbare Spektren erhalten. Das Dispergiermittel ist also nicht universell einsetzbar, wobei gute Ergebnisse nur mit Perylenfarbstoffen erzielt werden, welche eine ausgesprochen gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln aufweisen. Das Hauptproblem ergibt sich jedoch aus der Tatsache, dass das Dispergiermittel nicht stabil ist und seine Eigenschaften als Lösungsmittel sowie seine Dispergierfähigkeit in wässriger Phase sich bei einer Lagerung über mehrere Monate verändern. Es ist also nicht möglich, zweifelsfrei zu entscheiden, ob veränderte optische Eigenschaften der Nanodispersionen ausschließlich von dem eingesetzten Farbstoff oder von dem gealterten Tensid selbst hervorgerufen werden.

Vor diesem Hintergrund werden weitere Dispergiermittel auf ihre Leistungsfähigkeit bei der Herstellung der oben beschriebenen farbstoffdotierten Nanodispersionen untersucht. Es hat sich gezeigt, dass alkyl- oder arylsubstituierte Sulfate und Sulfonate neben einer hervorragenden Dispergierfähigkeit in Wasser auch gute Lösungsmittel für die unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe darstellen. Die besten Ergebnisse konnten dabei mit Natriumdodecylsulfat (SDS) und Natrium-5,8-dibutylnaphthalin-2-sulfonat, welches als Nekal-BX<sup>®</sup> kommerziell erhältlich ist, erzielt werden. Das Naphthalinderivat weist jedoch ähnlich wie Bomol-4N<sup>®</sup> eine starke Eigenabsorption im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums auf. Es kommt auch hier zu einer Überlagerung des Absorptionsspektrums der Farbstoffe und der Eigenabsorption des Tensids. Im Vergleich dazu liegt bei Natriumdodecylsulfat ein spektrales Fenster bis in den UV-Bereich vor, weshalb es sich besonders gut für eine Untersuchung der optischen Eigenschaften farbstoffdotierter Nanodispersionen eignet.



**Abb. 44:** Absorptionsspektrum von Natriumdodecylsulfat (schwarz) und Bomol-4N<sup>®</sup> (rot) sowie Nekal BX<sup>®</sup> (blau) in wässriger Lösung

Natriumdodecylsulfat ist ein anionisches Tensid, das über die Veresterung von Dodecanol mit Chlorsulfonsäure und anschließende Neutralisation zugänglich ist. Es wird hauptsächlich als Detergenz in der Tensidchemie eingesetzt, findet aber auch als Denaturierungsmittel sowie als Lösungsmittel bei der Trennung von Proteingemischen über Elektrophorese in der Biochemie Anwendung. Natriumdodecylsulfat stellt eines der klassischen synthetisch hergestellten anionischen Tenside dar. Wichtige Kenngrößen als Detergenz sind hierbei die *kritische Mizellbildungskonzentration* ( $c_k$ ) sowie die mittlere mizellare Aggregationszahl ( $z_A$ ) und der sich daraus ergebende Radius ( $r$ ).

**Tabelle 1:** Kenngrößen von Natriumdodecylsulfat als Detergenz in wässriger Phase

Tensid	$c_k$ [mol/L]	$z_A$	$r$ [Å]
Natriumdodecylsulfat	$8.2 \times 10^{-3}$	60	16.0

Im folgendem soll die Anwendbarkeit von Natriumdodecylsulfat bei der Synthese von farbstoffdotierten Nanodispersionen in wässriger Phase untersucht werden. Hierbei sollen zunächst symmetrisch sowie unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit Hilfe der Detergenz in dem polaren Medium bis auf Nanometer-Dimensionen verteilt und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht werden. Anschließend wird versucht, die Lage der Perylenfarbstoffe in den aus Dispergiermittel gebildeten Mikrostrukturen, so wie in Abschnitt 2.3.5 beschrieben, einzustellen. Außerdem sollen die Chromophore untereinander zu einer gezielten Wechselwirkung gebracht werden.

### 2.3.6 Symmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe als Assoziationskolloid in wässriger Phase unter Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Detergenz

Das Natriumdodecylsulfat ist in fester Form nicht geeignet, die Perylenfarbstoffe zu lösen. Es wird deshalb bei 50°C unter Rühren so lange mit destilliertem Wasser versetzt, bis ein hoch viskoses Gel entsteht. Anschließend wird eine definierte Menge Farbstoff zu dem Gel gegeben und in diesem gelöst. Dabei werden symmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit unterschiedlich langen aliphatischen Resten eingesetzt, welche eine Verzweigung in der  $\alpha$ -Position aufweisen.

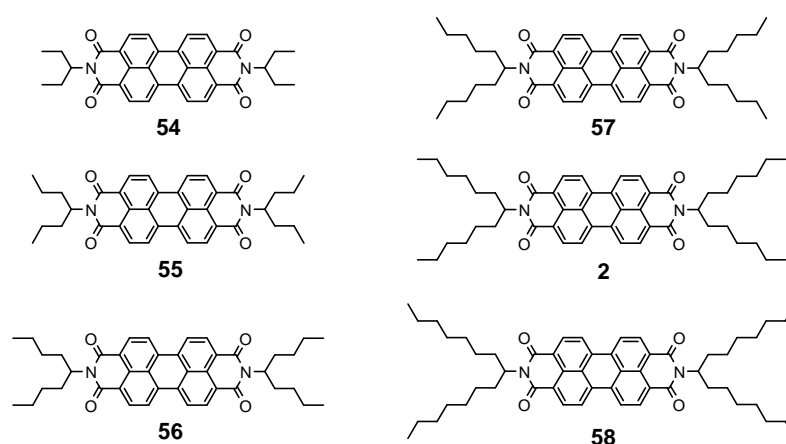
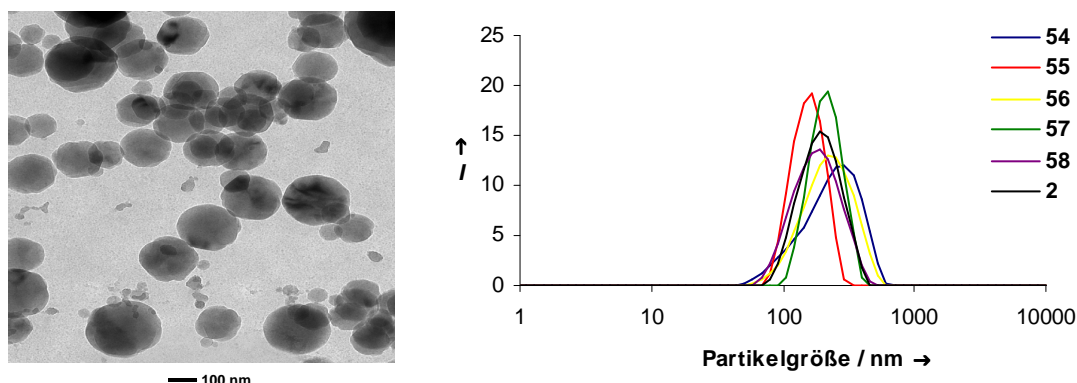


Abb. 45: Eingesetzte symmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe

In der Reihe von Perylenfarbstoff **54** bis zu Perylenfarbstoff **58** werden die aliphatischen Substituenten sukzessive um zwei Methyleinheiten verlängert. Diese Farbstoffe stammen zum Teil aus den Arbeiten anderer Arbeitskreismitglieder und wurden mir für die Versuche zur Verfügung gestellt. Die Struktur dieser Farbstoffe kann dem Anhang entnommen werden. Kleine Mengen Lösungsmittel wie Chloroform erleichtern hierbei den Verteilungsprozess, sind aber nicht essentiell erforderlich. Die hochviskose Lösung wird daraufhin in die wässrige Phase eingerührt, wobei eine stark fluoreszierende wässrige Lösung erhalten wird, welche auch bei einer Lagerung über Monate keine Phasentrennung oder Abnahme der Färbung und Fluoreszenz zeigt. Für eine erhebliche Zeitersparnis erfolgen die Homogenisierung sowie die Verteilung in der wässrigen Phase unter Anwendung von Ultraschall bei 40°C. Die resultierende Färbung der wässrigen Phase kann mit einer D5-Glasfritte nicht entfernt werden, so dass dies ein Beleg für die Nanometer-Dimensionen der im Wasser verteilten Partikel darstellt. Eine Messung der Partikelgrößen über die dynamische Lichtstreuung bestätigt dieses Ergebnis. Die Intensitätsmaxima der mit Farbstoff dotierten Assoziationskolloide liegen dabei

zwischen 160 nm und 260 nm. Ein weiterer Beleg für die Struktur und Größe der aus Dispergiermittel gebildeten Mizellen sind die Aufnahmen, welche über Transmissionselektronenmikroskopie einer Nanodispersion von **2** erhalten werden. Aufgrund des hohen präparativen Aufwands bei der Probenvorbereitung wurde dies allerdings nicht standardmäßig für die Charakterisierung aller untersuchter Nanodispersionen durchgeführt.

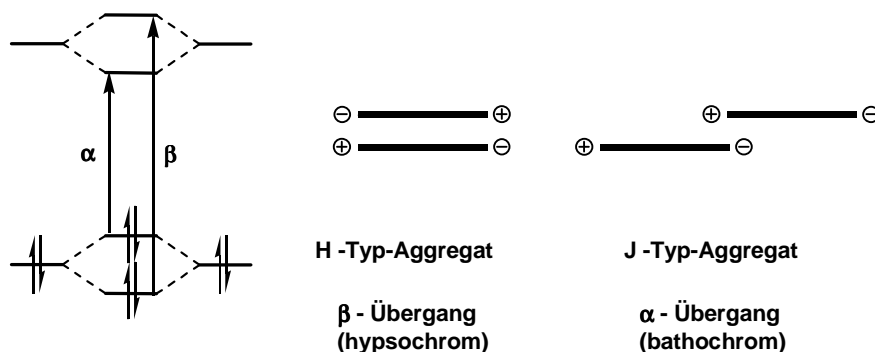


**Abb. 46:** Größenverteilung der farbstoffdotierten Assoziationskolloide (rechts) sowie Cryo-TEM-Aufnahme einer Nanodispersion von **2** (links)

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der mit Farbstoff dotierten Assoziationskolloide aus Natriumdodecylsulfat weisen deutliche Unterschiede im Vergleich zu den bei Bomol-4N<sup>®</sup> erhaltenen Spektren auf. Aufgrund der verbesserten Löslichkeit in dem Dispergiermittel werden deutlich höhere Farbstoffkonzentrationen in den lipophilen Mikrostrukturen erreicht. Es kommt deshalb zu einer Wechselwirkung zwischen den einzelnen Chromophoren, welche mit steigender Farbstoffkonzentration immer stärker wird. Die Konzentration der Farbstoffmoleküle kann dabei über die Kettenlänge der Substituenten gesteuert werden. Diese bestimmen wie in Abschnitt 1.2 erläutert maßgeblich die Löslichkeit der Farbstoffe.

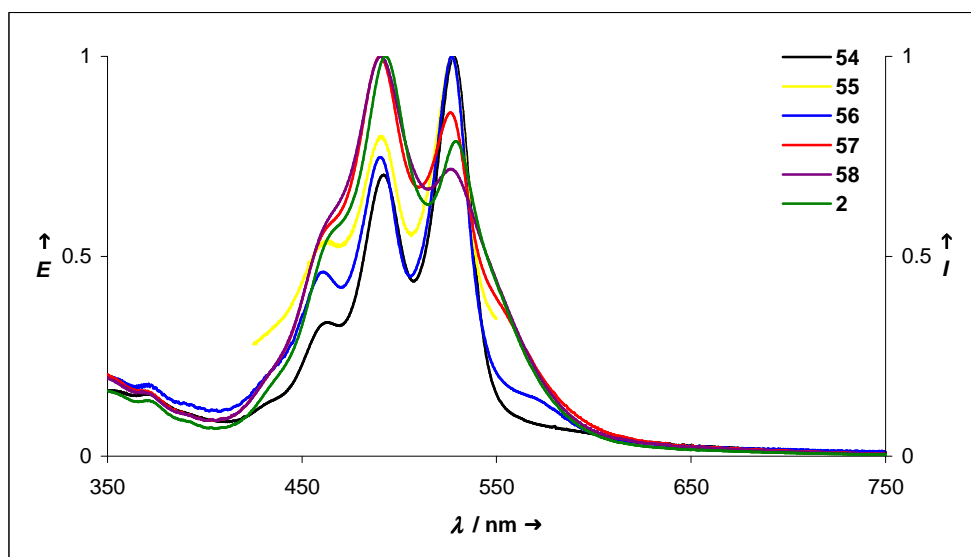
Wie aus der Literatur bekannt, kann die Wechselwirkung einzelner Chromophore über Excitoneneffekte zu einer Aufspaltung der Elektronenübergänge führen. Dabei treten ein kurzwelliger  $\beta$ -Übergang und ein langwelliger  $\alpha$ -Übergang auf. Die Intensität dieser Übergänge ist dabei von der Orientierung der elektronischen Übergangsmomente der Chromophore abhängig. Bei den Perylenbisimiden liegt das elektronische Übergangsmoment in Richtung der N-N Verbindungslinie, so dass bei einer parallelen Ausrichtung zwei Anordnungen möglich sind. Man unterscheidet hierbei zwischen einer *H-Typ-Anordnung* und einer *J-Typ-Anordnung*, wobei es zu einer von Förster beschriebenen Synchronisation der Elektronenbewegung kommt. Bei einer *H-Typ-Anordnung* wird der hypsochrom verschobene  $\beta$ -Übergang bevorzugt, während aus Gründen der Elektrostatik und Symmetrie der

Elektronenbewegung der bathochrom verschobene  $\alpha$ -Übergang sowie die Fluoreszenz unterdrückt werden. Sind die Chromophore im Gegensatz dazu in einer *J-Typ-Anordnung* gegeneinander verschoben, wird der hypsochrome  $\beta$ -Übergang unterdrückt, und der bathochrome  $\alpha$ -Übergang sowie die Fluoreszenz sind erlaubt. Dieses Konzept wurde in der Excitonentheorie von Davydow in einen größeren Rahmen gestellt<sup>[95,96]</sup>.



**Abb. 47:** Aufspaltung der Energieniveaus über eine *Excitonen-Wechselwirkung* nach Davydow (links) und mögliche Anordnung der elektronischen Übergangsmomente nach Förster (rechts)

Es ist also möglich, durch die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe Informationen über die räumliche Anordnung der Chromophore zu erhalten<sup>[97,98,99]</sup>. Dies soll für die Untersuchung der Nanopartikel genutzt werden.



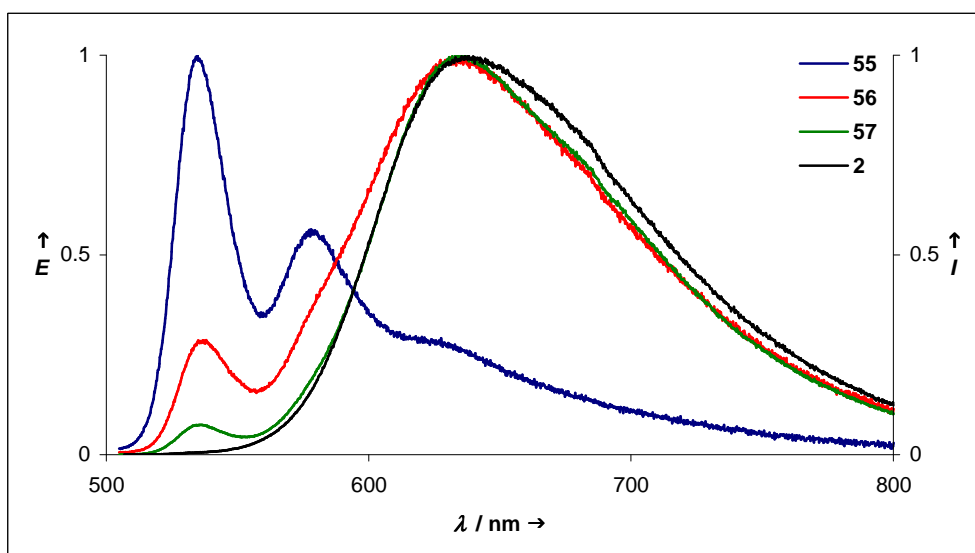
**Abb. 48:** Absorptionsspektren verschiedener Nanodispersionen aus symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit steigender Kettenlänge der Alkylsubstituenten von **54** bis **58**

Das Absorptionsspektrum der farbstoffdotierten Nanodispersion von **54** entspricht im Wesentlichen dem Spektrum einer verdünnten Lösung in lipophilen Medien wie Chloroform

und ist ein Indiz für das Vorliegen isolierter Farbstoffmoleküle. Die Ursache hierfür ist die schlechte Löslichkeit der Verbindung in dem Dispergiermittel, so dass nur eine geringe Farbstoffkonzentration in den Mizellen erreicht wird. Mit steigender Kettenlänge der Substituenten können jedoch deutlich höhere Farbstoffkonzentrationen in den lipophilen Mikrostrukturen erreicht werden, was eine starke intermolekulare Wechselwirkung zwischen den einzelnen Chromophoren zur Folge hat. In diesem Zusammenhang kommt es mit steigender Kettenlänge zu einer sukzessiven hypsochromen Verschiebung des Schwerpunkts der Absorptionsspektren, wobei die Intensität der Absorptionsbande bei 525 nm abnimmt, während die der Absorptionsbande bei 490 nm zunimmt. Dies deutet auf eine *H-Typ-Anordnung* der Farbstoffmoleküle hin, was eine Fluoreszenzlöschung zur Folge haben sollte, da dieser Übergang symmetrieverboten ist. Es zeigt sich jedoch, dass bei allen Nanodispersionen eine starke Fluoreszenz detektierbar ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt dabei im Fall von **54** bei 87 % und nimmt dann mit steigender Kettenlänge ab, bis ein Minimum bei **58** mit 43 % erreicht wird.

Die Ursache hierfür ist vermutlich eine windschiefe Anordnung der Nanopartikel, welche sowohl *H-Typ-Charakter* als auch *J-Typ-Charakter* aufweisen. Dies wird durch eine quantenchemische Berechnung bestätigt, bei der sich ein energetisches Minimum für zwei Perylenchromophore ergibt, bei einer Anordnung, bei der die Chromophor-Ebenen mit einem Winkel von  $60^\circ$  gegeneinander gedreht und verschoben sind<sup>[100]</sup>. Diese Struktur wird wahrscheinlich durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert, da so elektronenreiche und elektronenarme Bereiche einander gegenüber liegen. Diese Geometrie ist eine plausible Erklärung für die bei den Absorptionsspektren gemachten Beobachtungen. Der hier bevorzugte  $\beta$ -Übergang entspricht dabei einer *H-Typ-Anordnung* und wird durch die Intensitätserhöhung der kürzerwelligen Bande deutlich. Der für die Fluoreszenz verantwortliche  $\alpha$ -Übergang zeigt sich in der bathochrom verschobenen Flanke und entspricht einer *J-Typ-Anordnung*. Da die Absorption hauptsächlich aus der *H-Anordnung* erfolgt, wird vermutlich ein großer Teil der Energie auf die *J-Komponente* übertragen, welche diese Energie wiederum als Fluoreszenzlicht abgibt.



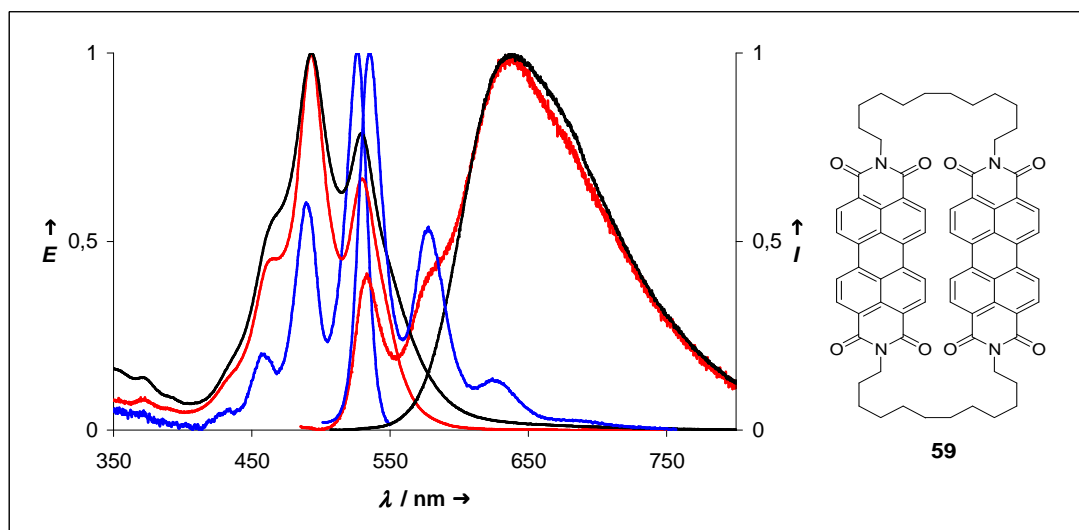


**Abb. 49:** Fluoreszenzspektren verschiedener Nanodispersionen aus symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit steigender Kettenlänge der Alkylsubstituenten von **55** bis **57**

In der windschiefen Anordnung der Chromophore ist die Fluoreszenz über den bathochrom verschobenen  $\alpha$ -Übergang möglich. Dieser ist im Vergleich zu den isolierten Farbstoffmolekülen, welche in lipophilen Lösemitteln molekulardispers vorliegen, etwa um 100 nm bathochrom verschoben und stark verbreitert. In den Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanomizellen ist deutlich der Übergang von isolierten Farbstoffmolekülen hin zu Aggregaten zu erkennen. Während bei **55** noch gut die Schwingungsstruktur der Perylenbisimide zu erkennen ist, zeigen **56** und **57** nur noch eine sehr geringe Restfluoreszenz der isolierten Farbstoffmoleküle bei 536 nm, und eine starke Fluoreszenzbande bei etwa 630 nm, welche von den wechselwirkenden Farbstoffmolekülen in den Mizellen hervorgerufen wird. Deren relativen Anteile sind über Alkylsubstituenten steuerbar, so dass bei **2** schließlich nur noch die Fluoreszenz des Aggregats zu sehen ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute der aggregierten Systeme liegt bei etwa bei 40 % und ist damit gegenüber den isolierten Chromophoren deutlich vermindert. Der für die Fluoreszenz verantwortliche  $\alpha$ -Übergang ist bedeutend intensitätsschwächer als der  $\beta$ -Übergang. Mit der verringerten Intensität ist auch eine verringerte Übergangswahrscheinlichkeit verbunden, welche für die geringere Fluoreszenzquantenausbeute verantwortlich gemacht werden kann, da nun strahlungslose Prozesse mit der Fluoreszenz konkurrieren.

Diese Ergebnisse können durch einen Vergleich mit den bereits bekannten Cyclophanstrukturen auf Perylenbasis bestätigt werden<sup>[28,101]</sup>. In diesen werden zwei Chromophore gegenüber zur Deckung gebracht und über Alkylketten in dieser Geometrie fixiert, so dass diese nicht die Möglichkeit haben, sich durch Diffusion zu trennen. Die

Ringgröße der Struktur ist dabei dazu ausreichend, dass sich die Chromophore optimal zueinander anordnen können.



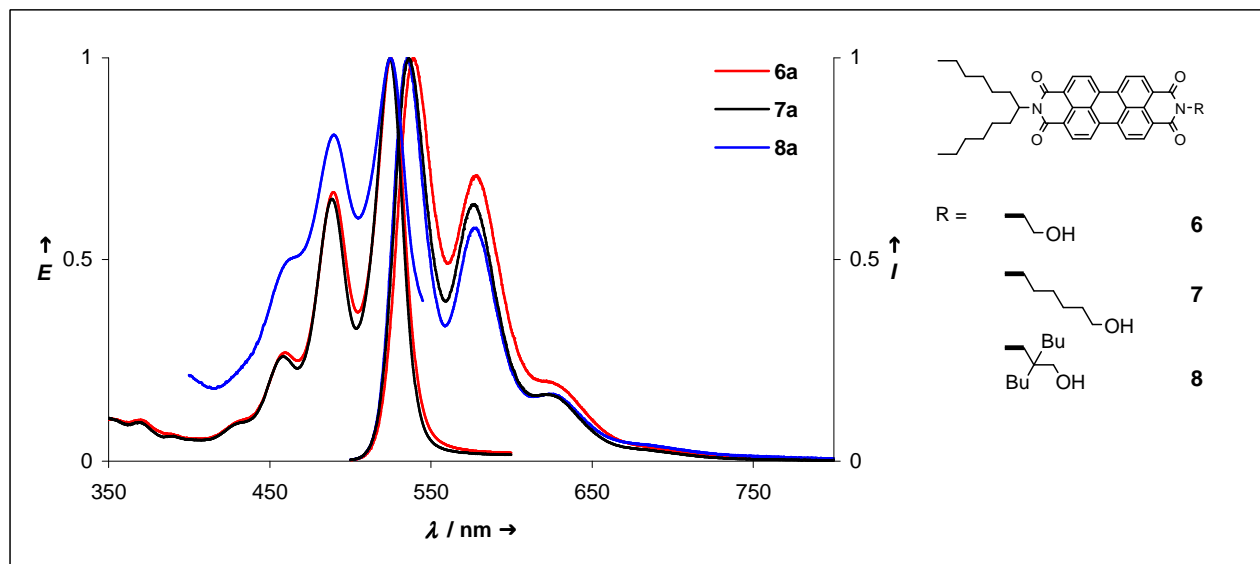
**Abb. 50:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion aus **2** in wässriger Lösung (schwarz) sowie molekular dispers gelöst in Chloroform (blau) im Vergleich zu dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **70** (rot), welches ebenfalls molekular dispers gelöst in Chloroform vorliegt

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **2** zeigt, wie aus Abbildung 50 ersichtlich, gegenüber **70** nur geringe Abweichungen in der Schwingungsstruktur und Intensitätsverteilung. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **70** liegt bei etwa 46 % und ist damit ebenfalls im Bereich der Fluoreszenzquantenausbeute, welche bei den Nanodispersionen der wechselwirkenden Farbstoffmoleküle erhalten wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es gelungen ist, lipophile Käfige mit Nanometer dimensionierten Strukturen herzustellen, in denen Chromophore über intermolekulare Wechselwirkungen organisiert vorliegen. Die Stärke der Wechselwirkung ist dabei über die Substituenten einstellbar. Im Gegensatz zu den Nanodispersionen, welche mit dem Dispergiermittel Bomol-4N<sup>®</sup> erhalten wurden, können hier hohe Farbstoffkonzentrationen in den Mizellen erreicht werden. Es entstehen klare Lösungen, wobei es zu keinerlei Absorption und Lichtstreuung im sichtbaren Spektralbereich kommt, welche durch das Tensid verursacht werden.

### 2.3.7 Perylenfarbstoffe mit Hydroxylgruppen als Assoziationskolloid in wässriger Phase unter Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Detergenz

Es soll die Lage der Farbstoffmoleküle in den aus Dispergiermittel gebildeten Mizellen so wie in Abschnitt 2.3.6 beschrieben über Substituenten in der Peripherie der Chromophore gezielt eingestellt werden. Hierbei werden funktionelle Perylenfarbstoffe benötigt, welche einerseits eine ausreichende Löslichkeit in dem lipophilen Dispergiermittel aufweisen und andererseits polare Gruppen in der Peripherie besitzen, die sie am Rand der Mizelle stabilisieren. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Bomol-4N<sup>®</sup> weist das Tensid SDS jedoch deutlich bessere Lösungseigenschaften gegenüber den lipophilen Farbstoffen auf, so dass auch stark polare Hydroxylgruppen eingesetzt werden können. Die Synthese der farbstoffdotierten Nanodispersionen erfolgt nach der oben beschriebenen Vorgehensweise. Es werden jedoch nur sehr kleine Mengen an Perylenbisimid eingesetzt (0.1 mg Farbstoff in 1160 mg Natriumdodecylsulfat und 15 mL Wasser), um eine Aggregation in den lipophilen Mikrostrukturen, so wie bei den symmetrisch substituierten Farbstoffen beschrieben, zu vermeiden. Auf diese Weise sollten die optischen Eigenschaften der Nanodispersionen weitgehend denen isolierter Farbstoffmoleküle entsprechen.



**Abb. 51:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **6a** bis **8a** in wässriger Lösung

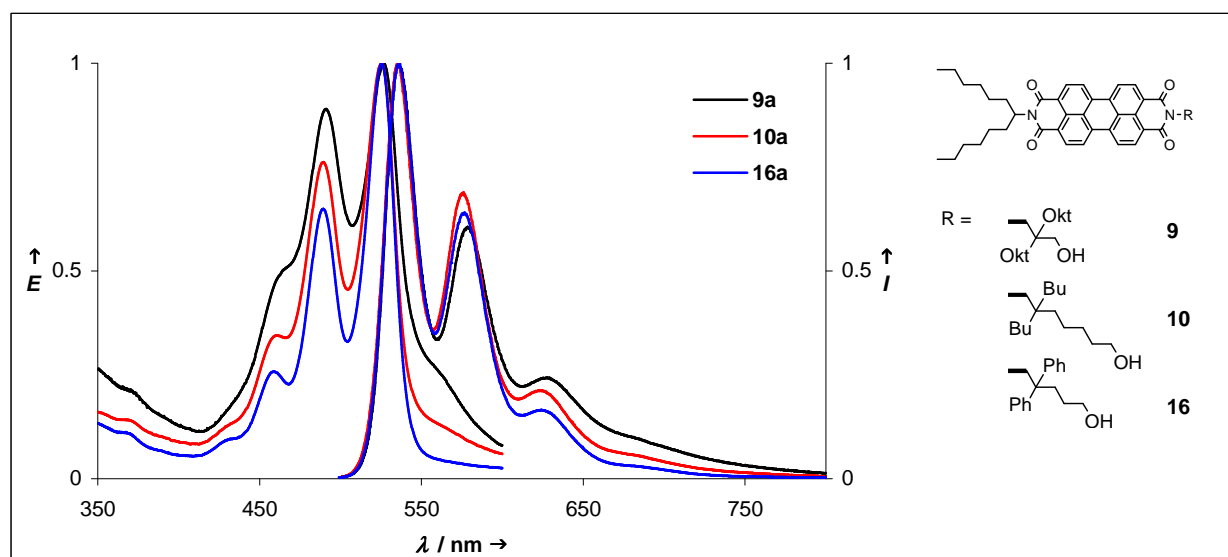
Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **6a** zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und unterscheidet sich kaum von einer molekular dispersen Lösung in lipophilen Lösemitteln wie Chloroform. Es handelt sich also um isolierte, von Dispergiermittel eingehüllte Farbstoffmoleküle. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion liegt nahe bei 100 %. Die Farbstoffmoleküle wechselwirken demnach weder untereinander noch mit der wässrigen Phase. Eine Annäherung an den Rand der aus Dispergiermittel gebildeten Mizelle ist aufgrund der räumliche Nähe zwischen der stark polaren Hydroxylgruppe und dem weitgehend lipophilen Chromophor nicht begünstigt. Es wird also ein längerer *Spacer* benötigt, um dies zu ermöglichen.

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **7a** ist mit **6a** fast deckungsgleich. Es handelt sich demnach ebenfalls um isolierte, von Dispergiermittel eingehüllte Farbstoffmoleküle. Allerdings liegt die Fluoreszenzquantenausbeute in diesem Fall nur bei 90 %. Die Ursache ist vermutlich die Annäherung an den Mizellenrand, wobei der Farbstoff eine Wechselwirkung mit dem Dispergiermedium eingehen kann. Aufgrund der räumlichen Nähe des weitgehend lipophilen Chromophors zu der wässrigen Phase aggregiert dieser teilweise, was zu einer verminderten Fluoreszenzquantenausbeute führt. Allerdings ist die Tendenz, sich am Rand der Mizelle zu stabilisieren, nur sehr schwach ausgeprägt. Die polare Gruppe muss noch stärker von dem lipophilen Chromophor abgeschirmt werden. Außerdem ist die Löslichkeit in dem Dispergiermittel ähnlich wie bei **6a** nicht besonders hoch.

Das Absorptionsspektrum von **8a** weist im Vergleich zu **6a** und **7a** deutliche Unterschiede auf. Der aliphatische *Spacer* steigert die Löslichkeit des Farbstoffs in dem Dispergiermittel und schirmt die Hydroxylgruppe von dem lipophilen Chromophor ab. Eine Annäherung an den Rand der Mizelle ist daher erheblich erleichtert. Der Farbstoff aggregiert deshalb teilweise, wodurch die erhöhten relativen Intensitäten in dem Absorptionsspektrum verursacht werden. Das Fluoreszenzspektrum von **8a** ist jedoch im Vergleich zu **6a** und **7a** kaum verändert. Es werden also nicht die bei den symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen beobachteten, der Cyclophan-Geometrie entsprechenden Aggregate gebildet, sondern es kommt zu einer ungeordneten Aggregation aufgrund des ungünstigen Einflusses der wässrigen Phase, was zu einer Fluoreszenzlöschung führt. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion liegt bei nur 65 %. Dies ist ein weiteres Indiz für die Stabilisierung des Farbstoffs am Rand der Mizelle.

Es ist also möglich, die Lage der Farbstoffmoleküle in den lipophilen Mikrostrukturen durch stark polare Substituenten wie Hydroxylgruppen maßgeblich zu beeinflussen. Allerdings ist die unterschiedliche Natur der polaren Gruppe und des lipophilen Chromophors problematisch, wenn diese nicht ausreichend voneinander abgeschirmt werden. Versuche mit Nanodispersionen von Perylenfarbstoff **6**, **7** und **8** mit höheren Farbstoffkonzentrationen führen zu schwer interpretierbaren Gemischen aus isolierten Farbstoffmolekülen und aggregierten Strukturen, die hier nicht weiter diskutiert werden.

Aufgrund der Problematik bei einer unzureichenden Abschirmung der polaren Hydroxylgruppe von dem lipophilen Chromophor werden im folgenden Farbstoffe eingesetzt, welche einen sterisch anspruchsvollen lipophilen Spacer aufweisen. Dieser sollte einerseits die Löslichkeit in dem Dispergiermittel erhöhen und andererseits die polare Gruppe stärker von dem Chromophor entkoppeln.



**Abb 52:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Nanodispersionen von **9a**, **10a** und **16a** in wässriger Lösung

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **9a** ist dem von **8a** sehr ähnlich. Allerdings sind die Abweichung im Absorptionsspektrum zu höheren *E*-Werten besonders im kurzwelligen Spektralbereich sowie die bathochrom verschobene Flanke hier nicht so stark ausgeprägt. Dies ist entweder auf die verbesserte Löslichkeit in dem Tensid zurückzuführen, oder deutet auf eine stärkere Abschirmung der Hydroxylgruppe hin. Der Chromophor aggregiert jedoch auch hier bis zu einem gewissen Grad, da die Abschirmung trotz der im Vergleich zu **8a** deutlich verstärkten aliphatischen Anteile nicht ausreicht, um den ungünstigen Einfluss der wässrigen Phase durch die veränderte Position in der Mizelle zu

kompensieren. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion liegt hier ebenfalls bei 65 %. Es ist also notwendig, die polare Hydroxylgruppe räumlich noch deutlicher von dem lipophilen Chromophor zu trennen.

Der Perylenfarbstoff **10** erfüllt diese Voraussetzung, da hier neben den Alkylsubstituenten des *Spacers*, welche für eine stärkere Abschirmung sorgen, die polare Hydroxylgruppe deutlich weiter von dem aromatischen Kern entfernt ist. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **10a** zeigt trotz der veränderten Position in der lipophilen Mikrostruktur eine deutlich geringere Abweichung von dem optischen Verhalten einer verdünnten Lösung in Chloroform. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion liegt bei 81 % und belegt damit, dass der Chromophor in diesem Fall weitgehend unbeeinflusst von dem wässrigen Medium vorliegt.

Die besten Ergebnisse werden mit dem Perylenfarbstoff **16** erzielt. Im Vergleich zu **10** wird hier die Hydroxylgruppe durch die beiden Phenylsubstituenten des *Spacers* deutlich stärker abgeschirmt als durch die Butylgruppe. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **16a** ist mit dem einer verdünnten Lösung in Chloroform fast deckungsgleich. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion liegt bei 100 %. Durch die starke Abschirmung der polaren Hydroxylgruppe zeigt der Chromophor trotz der Annäherung an den Rand der Mizelle keinerlei Aggregation aufgrund einer Wechselwirkung mit der wässrigen Phase.

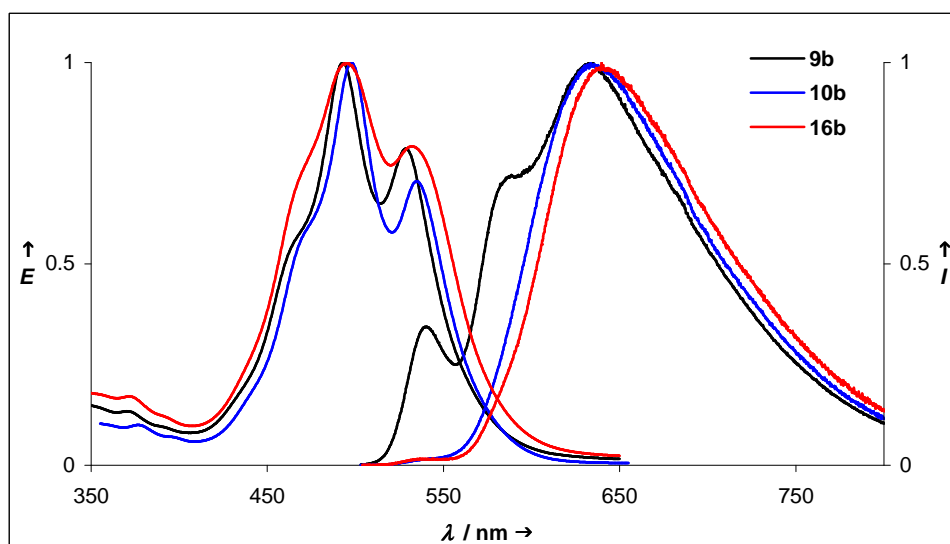
Aufgrund der deutlich verbesserten Löslichkeit der Perylenfarbstoffe in Natriumdodecylsulfat im Vergleich mit Bomol-4N<sup>®</sup> können, wie bei den symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen besprochen, deutlich höhere Farbstoffkonzentrationen in den aus Dispergiermittel gebildeten Mizellen erreicht werden. In diesem Zusammenhang wurden geordnete Aggregate beobachtet, welche einer Mischung aus einer *H-Typ-Anordnung* und einer *J-Typ-Anordnung* entsprechen, was auf eine enge Verwandtschaft mit der bereits bekannten cyclophanartigen Struktur des Perylenfarbstoffs **70** hindeutet.

Es soll nun versucht werden, diese Art der Aggregation auch bei den unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen, welche eine erhöhte Stabilität an dem Rand der Mizelle aufweisen, über eine erhöhte Konzentration der Farbstoffmoleküle in den lipophilen Mikrostrukturen zu verwirklichen. Die Synthese der Nanodispersionen erfolgt hierbei nach der oben beschriebenen Standardvorschrift, jedoch werden diesmal deutlich größere Mengen

an Perylenbisimid in dem Tensid gelöst (10 mg Farbstoff in 580 mg Natriumdodecylsulfat und 30 mL Wasser).

Die Absorptionsspektren von Nanodispersionen der Perylenfarbstoffe **9b**, **10b** und **16b** zeigen eine große Ähnlichkeit mit der Schwingungsstruktur von **70**. Auch hier ist eine deutliche Zunahme der Intensität der kurzwelligen Absorptionsbande zu beobachten, während die Intensität der langwelligen Absorptionsbande abnimmt, was für das Auftreten geordneter Aggregate spricht. Die Fluoreszenzspektren der Nanodispersionen bestätigen dieses Ergebnis. Während bei **9b** noch eine Mischung aus isolierten und wechselwirkenden Farbstoffmolekülen vorliegt, wobei die schwachen Absorptionsbanden bei 543 nm und 589 nm von den isolierten Chromophoren hervorgerufen werden, zeigt sich bei den Nanodispersionen von **10b** und **16b** ausschließlich die stark bathochrom verschobene Fluoreszenzbande der Aggregate. Allerdings ist die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersionen deutlich niedriger als bei einer verdünnten Lösung von **70** in Chloroform. Während hier eine Fluoreszenzquantenausbeute von etwa 40 % gemessen wurde, liegt sie bei **9b** nur noch bei 16 %. Mit zunehmender Annäherung an den Rand der Mizelle kommt es zu einer verstärkten Löschung der Fluoreszenz, so dass die gemessene Fluoreszenzquantenausbeute von **10b** bei 12 % und schließlich von **16b** nur noch 8 % liegt.

Die Ursache für die verminderte Fluoreszenzquantenausbeute ist der ungünstige Einfluss der wässrigen Phase. Dieser führt vermutlich zu einer Veränderung des Torsionswinkels zwischen den Chromophoren, welche in einer windschiefen Anordnung vorliegen, so dass das Übergangsdipolmoment und damit die Fluoreszenz verringert wird.



**Abb. 53:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **9b**, **10b** und **16b** in wässriger Phase

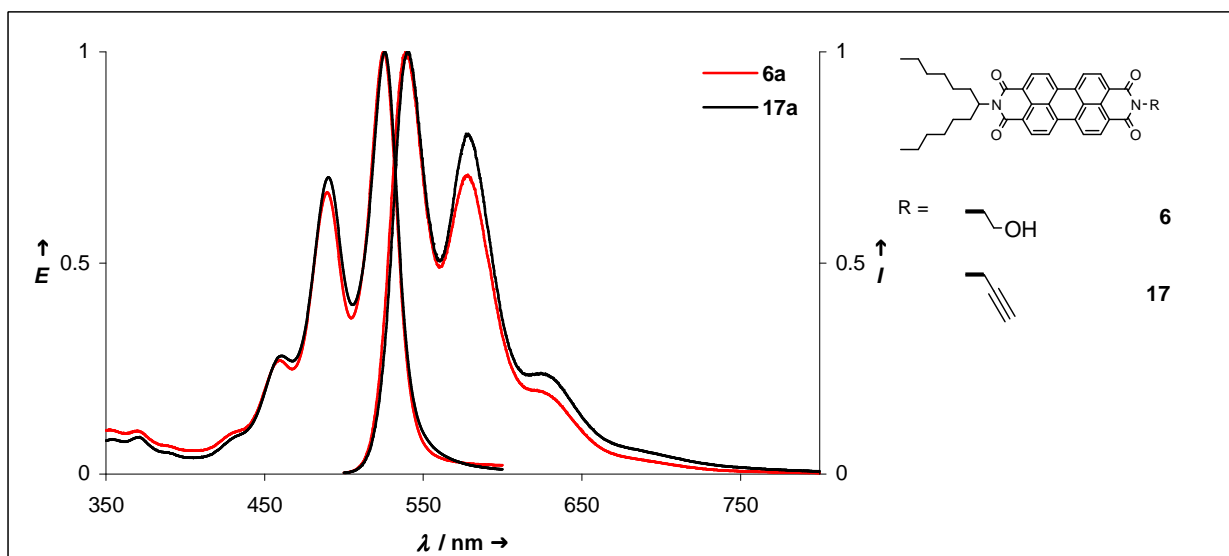
Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die bei den Nanodispersionen der symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe beobachtete Bildung von geordneten Aggregaten auch bei den unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen zu erreichen, welche eine erhöhte Stabilität an dem Rand der aus Dispergiermittel gebildeten Mizelle aufweisen. Bei einer ausreichenden Abschirmung der Hydroxylgruppe vom lipophilen Chromophor werden Nanodispersionen erhalten, welche ausschließlich die Fluoreszenzbande der aggregierten Struktur aufweisen. Durch die Annäherung an den Rand der Mizelle wird die Fluoreszenzquantenausbeute weiter verringert, so dass sie deutlich unter der einer verdünnten Lösung von **70** in Chloroform liegt.



### 2.3.8 Unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit terminaler Mehrfachbindung als Assoziationskolloid in wässriger Phase unter Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Detergenz

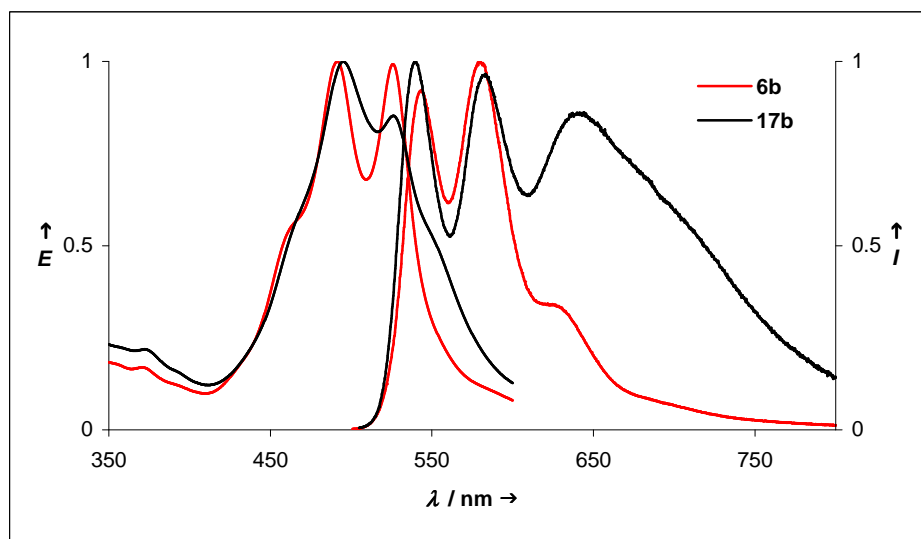
Wie bei den Versuchen mit Bomol-4N<sup>®</sup> gezeigt werden konnte, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, stark polare durch leicht polarisierbare Substituenten zu ersetzen. Hierbei wurde eine verbesserte Löslichkeit in dem Tensid sowie eine verbesserte Dispergierfähigkeit in der wässrigen Phase beobachtet. Die Anwendbarkeit dieses Konzepts auf farbstoffdotierte Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat soll im Folgenden näher untersucht werden. Im ersten Schritt werden hierbei unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit terminalen Mehrfachbindungen eingesetzt. Diese sind im Vergleich zu einer Hydroxylgruppe deutlich weniger polar, was sich positiv auf das Lösungsverhalten der Farbstoffe auswirkt. Es sollte deshalb möglich sein, eine höhere Farbstoffkonzentration in den Mizellen zu erreichen, was wiederum förderlich für die Bildung der Aggregate mit Cyclophan-Geometrie ist.

Das Perylenbisimid **17** kann in diesem Zusammenhang besonders gut mit **6** verglichen werden. In beiden Fällen befindet sich der polare beziehungsweise polarisierbare Substituent in unmittelbarer räumlicher Nähe zu dem lipophilen Chromophor. Es stellt sich heraus, dass **17** eine leicht verbesserte Löslichkeit in dem Tensid gegenüber **6** aufweist. Der ungünstige Einfluss des Substituenten auf das Lösungsverhalten der Farbstoffe ist demnach, wie erwartet, bei einer terminalen Dreifachbindung nicht so stark ausgeprägt wie bei einer Hydroxylgruppe.



**Abb. 54:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **6a** und **17a** in wässriger Lösung

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **17a** zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und weist im Vergleich zu **6a** kaum Unterschiede auf. Dies deutet auf weitgehend isolierte Farbstoffmoleküle hin. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion von **17a** beträgt dabei allerdings nur 80 %. Die Ursache hierfür ist eine partielle Aggregation der Farbstoffmoleküle, wobei nicht mit Sicherheit feststeht, ob diese durch die unzureichende Löslichkeit in dem Dispergiermittel oder die veränderte Position der Perylenchromophore am Rand der Mizelle verursacht wird.

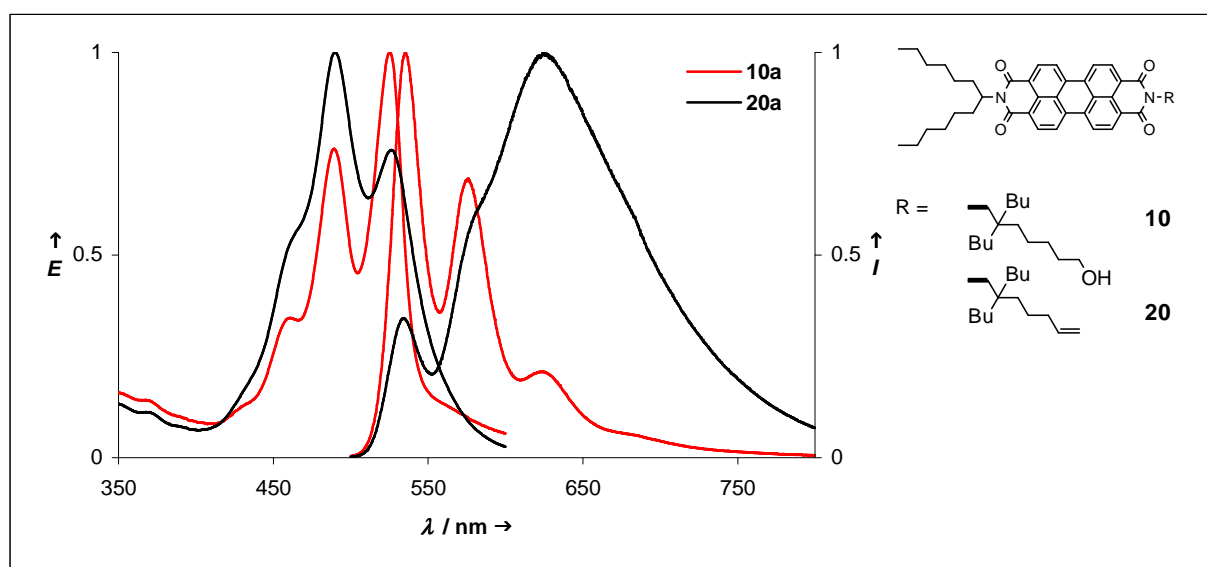


**Abb.55:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **6b** und **17b** in wässriger Lösung

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **17b** hingegen zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu **6b**. Aufgrund der verbesserten Löslichkeit in dem Dispergiermittel wird eine höhere Farbstoffkonzentration in der Mizelle erreicht. Dies hat einen förderlichen Einfluss auf die Bildung der geordneten Aggregate, welcher bereits bei den symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen beobachtet werden konnte. In dem Absorptionsspektrum von **17b** ist eine deutliche Intensitätserhöhung der kurzwelligen Absorptionsbande bei 491 nm erkennbar, was auf das Auftreten der cyclophananalogen Struktur hinweist. Außerdem tritt neben der Fluoreszenz der isolierten Farbstoffmoleküle die stark bathochrom verschobene Fluoreszenzbande bei 640 nm auf, welche den Aggregaten mit Cyclophan-Geometrie zugeordnet werden kann. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion beträgt 20 %. Eine eindeutige Interpretation des optischen Verhaltens der Nanodispersionen von **17** ist allerdings nicht möglich. Es kann hierbei nicht zweifelsfrei entschieden werden, ob die veränderten optischen Eigenschaften der Nanodispersion von der geringen Löslichkeit in dem Dispergiermittel oder von einer Annäherung an den Mizellenrand hervorgerufen werden. Das

Vorliegen eines Gemisches aus isolierten und aggregierten Farbstoffmolekülen erschwert hierbei die Auswertung.

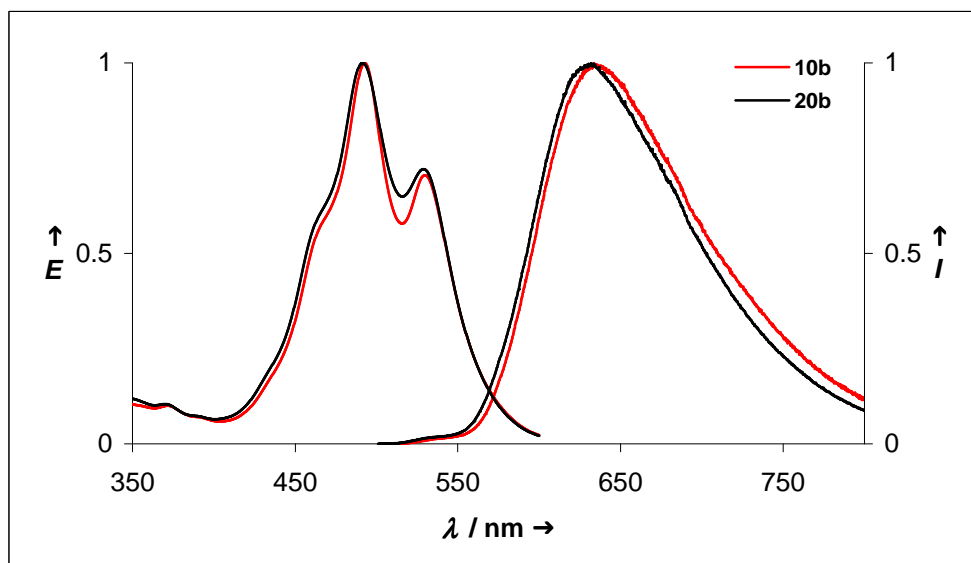
Der Perylenfarbstoff **20** zeigt eine hervorragende Löslichkeit in dem Dispergiermittel. Im Vergleich zu **17** weist **20** einen stark lösungsvermittelnden aliphatischen Spacer auf und trägt einen weniger polaren Substituenten. Die terminale Doppelbindung hat dabei einen kleineren *s*-Charakter als die Dreifachbindung und ist damit leichter polarisierbar und nucleophiler. Auf diese Weise soll eine stärkere Wechselwirkung mit der wässrigen Phase ermöglicht werden. Aufgrund der erheblich verbesserten Löslichkeit von **20** gegenüber **10** werden bereits mit geringen Farbstoffmengen überwiegend aggregierte Chromophore beobachtet. Das Absorptionsspektrum von **20a** zeigt dabei die charakteristische Erhöhung der kurzwelligen Absorptionsbande. Das Fluoreszenzspektrum bestätigt diese Beobachtung und zeigt nur noch eine schwache Restfluoreszenz der isolierten Chromophore und eine starke Fluoreszenzbande bei etwa 640 nm, welche von den wechselwirkenden Farbstoffmolekülen hervorgerufen wird.



**Abb. 56:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **10a** und **20a** in wässriger Lösung

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **20b** ist dem von **10b** fast deckungsgleich. Es ist in beiden Fällen ausschließlich die Fluoreszenz der Aggregate beobachtbar. Die Fluoreszenzquantenausbeute einer Nanodispersion von **20b** beträgt 30 % und ist damit mehr als doppelt so hoch wie die bei **10b** gemessene. Vermutlich ist der verminderte Einfluss der terminalen Doppelbindung im Vergleich zu einer Hydroxylgruppe auf die Position des Farbstoffs in der Mizelle dafür verantwortlich. Aufgrund der geringen Wechselwirkung mit

dem Dispergiermedium ist die Tendenz des Farbstoffs, sich am Rand der Mizelle zu stabilisieren, nur schwach ausgeprägt.

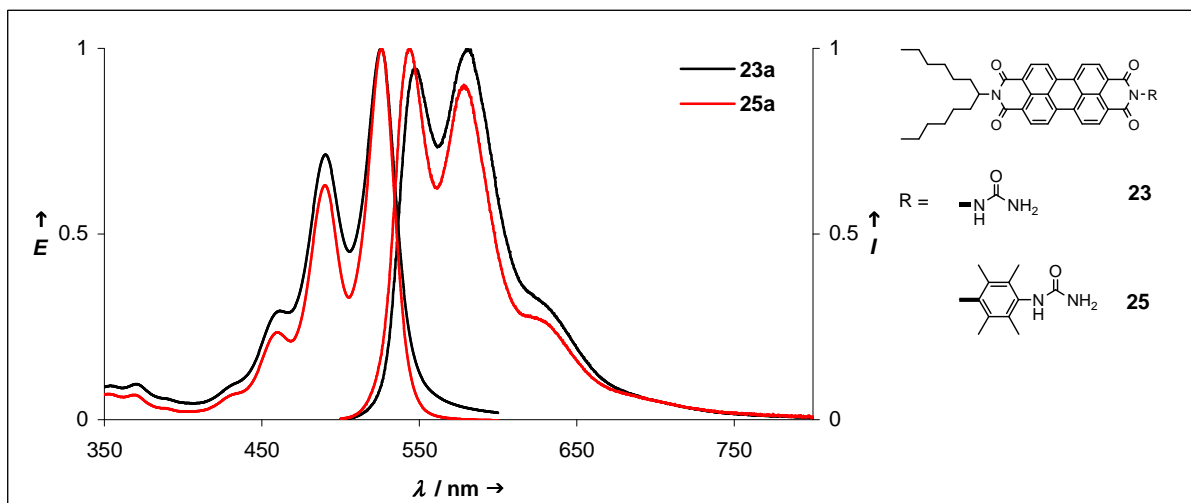


**Abb. 57:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **10b** und **20b** in wässriger Lösung

### **2.3.9 Unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe mit stark polarisierbaren Harnstoffgruppen als Assoziationskolloid in wässriger Phase unter Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Detergenz**

Bei den oben beschriebenen Versuchen mit Bomol-4N<sup>®</sup> konnten die besten Ergebnisse mit unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen erzielt werden, welche stark polarisierbare Harnstoffgruppen aufweisen. Dabei ist es gelungen, den Farbstoff effektiv an dem Rand der Mizelle zu stabilisieren. Dieses Verhalten soll nun auch bei Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat untersucht werden. Die Synthese der Nanodispersionen erfolgt nach der oben beschriebenen Standardvorschrift. Dabei werden die Perylenfarbstoffe **23** und **25** näher untersucht. Beide tragen eine leicht polarisierbare Harnstoffgruppe in ihrer Peripherie. Im Fall von **25** ist diese jedoch über einen sterisch anspruchsvollen Spacer von dem Chromophor abgeschirmt. Die Tetramethylphenylgruppe hat dabei, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, einerseits die Eigenschaft, die polarisierbare Gruppe räumlich von dem Chromophor zu trennen, und andererseits die Aggregation der Farbstoffmoleküle zu verhindern. Außerdem hat die Tetramethylphenylgruppe ähnlich wie ein aliphatischer Substituent einen förderlichen Einfluss auf die Löslichkeit des Farbstoffs in dem Dispergiermittel. Die Synthese der Nanodispersionen zeigt, dass sich der Perylenfarbstoff **25** wie erwartet deutlich besser in dem Dispergiermittel löst als **23**. Allerdings ist auch der förderliche Einfluss der leicht polarisierbaren Harnstoffgruppe im Vergleich zu einer hochpolaren Hydroxylgruppe auf das Lösungsverhalten der Farbstoffe zu erkennen. **23** weist dabei, trotz der unmittelbaren räumlichen Nähe des polarisierbaren Substituenten zu dem lipophilen Chromophor, eine deutlich bessere Löslichkeit in dem Tensid auf als das Perylenbisimid **6**.

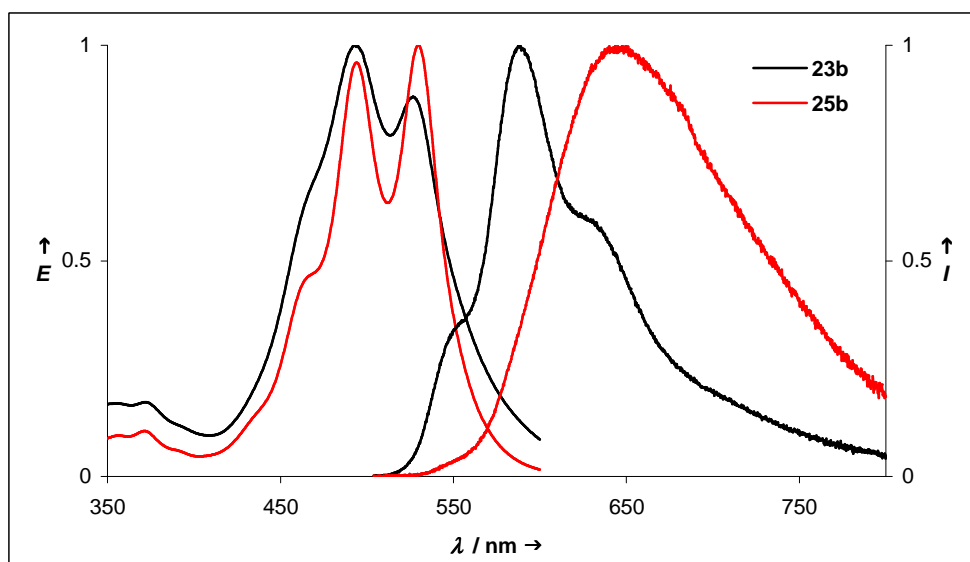
Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **23a** und **25a** sind einander ähnlich. Das Absorptionsspektrum zeigt dabei kaum Unterschiede zu einer molekular-dispersen Lösung in Chloroform und deutet so auf isolierte, in Dispergiermittel eingehüllte Chromophore hin. Das Fluoreszenzspektrum weist allerdings deutliche Unterschiede auf. Es kann eine starke Intensitätszunahme der Fluoreszenzbande bei 580 nm beobachtet werden. Dies ist ein Indiz für eine Aggregation der Farbstoffmoleküle, die in diesem Fall bereits bei sehr kleinen Farbstoffkonzentrationen auftritt.



**Abb. 58:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **23a** und **25a** in wässriger Lösung

Die Ursache hierfür ist die starke Wechselwirkung der Harnstoffgruppe mit der wässrigen Phase. Hierbei kommt es aufgrund der erhöhten Stabilität am Rand der Mizelle zu einer größeren Farbstoffdichte in diesem Bereich, was zu einer Aggregation führt. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion von **23a** beträgt 60 % und ist damit deutlich kleiner als bei **6a**. Die Fluoreszenzlöschung wird dabei durch das Auftreten der aggregierten Chromophore hervorgerufen. Dabei macht sich der ungünstige Einfluss der wässrigen Phase auf das Lösungsverhalten des lipophilen Perylenkerns bemerkbar. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion von **25a** beträgt trotz der verbesserten Löslichkeit in dem Dispergiermittel nur noch 10 %. Aufgrund der durch den aromatischen Spacer hervorgerufenen Abschirmung des polarisierbaren Substituentens von dem lipophilen Chromophor wird eine Annäherung an den Rand der Mizelle im Vergleich zu **23** erleichtert, was eine weitere Abnahme der Fluoreszenz zur Folge hat.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **23b** und **25b** weisen in einem direkten Vergleich deutliche Unterschiede auf. Die Absorptionsspektren zeigen eine charakteristische Erhöhung der kurzwelligen Absorptionsbande bei 491 nm, welche bei der Bildung von cyclophananalogen Aggregaten beobachtet werden kann. Diese ist erstaunlicherweise deutlich stärker bei **23b** ausgeprägt, obwohl **23b** eine geringere Löslichkeit in dem Dispergiermittel aufweist. Vermutlich ist die Bildung der geordneten Aggregate bei **25** durch die Annäherung an den Mizellenrand erschwert.

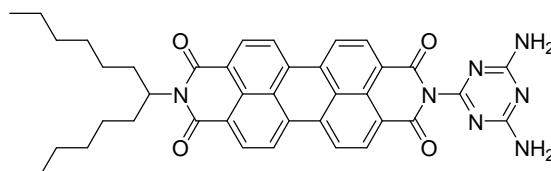


**Abb. 59:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **23b** und **25b** in wässriger Lösung

Das Fluoreszenzspektrum von **23b** zeigt eine auffällige Intensitätserhöhung der Fluoreszenzbande bei 591 nm, welche auch bei **6b** beobachtet werden kann. Das Fluoreszenzmaximum bei 630 nm, welches durch die Aggregate mit Cyclophan-Geometrie hervorgerufen wird, ist dabei nur als Schulter erkennbar. Es liegt also eine Mischung aus isolierten und aggregierten Farbstoffmolekülen vor. Durch die verbesserte Löslichkeit in dem Tensid werden bei einer Nanodispersion von **25** deutlich höhere Farbstoffkonzentrationen erreicht. Das Fluoreszenzspektrum von **25b** zeigt ausschließlich das Signal der cyclophananalogen Struktur. Allerdings sind im Vergleich zu dem cyclophanartigen Perylenfarbstoff **70** deutliche Abweichungen in der Schwingungsstruktur des Absorptionsspektrums beobachtbar. Die Intensitätserhöhung der mittleren Absorptionsbande ist hier bei weitem nicht so stark ausgeprägt. Diese Abweichung kann über die erhöhte Stabilität des Chromophors am Rand der Mizelle erklärt werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute dieser Dispersionen liegt dabei deutlich unter 10 % und deutet so ebenfalls auf eine erhöhte Stabilität am Rand der aus Dispergiermittel gebildeten Mizelle hin.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit des Diaminotriazensubstituentens zu der Harnstoffgruppe wird an dieser Stelle auch der Perylenfarbstoff **29** näher untersucht. Die Aminogruppen des Substituentens stellen dabei geeignete Nucleophile dar, welche für eine Fluoreszenzmarkierung als Ankergruppe eingesetzt werden können. Bei der Synthese der Nanodispersionen zeigt **29** eine mit **23** vergleichbare Löslichkeit in dem Tensid. Auch die aus den Nanodispersionen erhaltenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **29a** sowie **29b**

sind gegenüber **23a** beziehungsweise **23b** kaum verändert. Der Perylenfarbstoff **29** zeigt demnach gegenüber **23** nur geringfügige Unterschiede in seinem Verhalten. Die Spektren der Nanodispersionen werden deshalb hier nicht weiter diskutiert, können aber der Tabelle 4.4 entnommen werden. **29** weist in diesem Zusammenhang ebenfalls eine erhöhte Stabilität am Rand der aus Dispergiermittel gebildeten Mizelle auf, wobei sich der ungünstige Einfluss der wässrigen Phase auf die Löslichkeit des Chromophors bemerkbar macht.



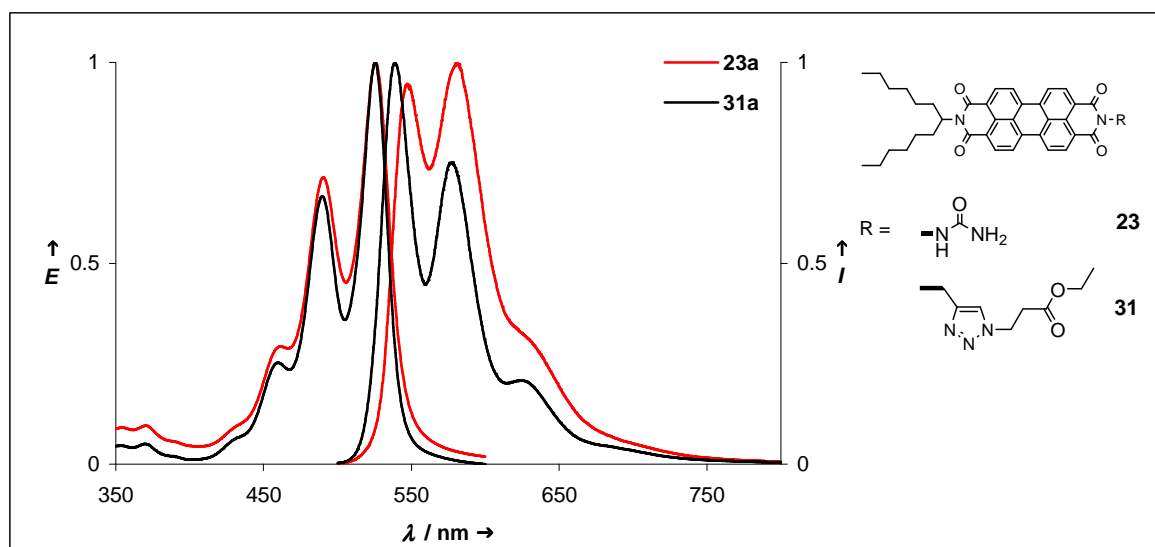
**Abb. 60:** Struktur von Perylenfarbstoff **29**

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Harnstoffsubstituenten eine starke Wechselwirkung mit der wässrigen Phase sowie den polaren Kopfgruppen des Tensids eingehen können. Außerdem ist der ungünstige Einfluss auf das Lösungsverhalten der Farbstoffe bei leicht polarisierbaren im Vergleich zu hochpolaren Substituenten deutlich schwächer ausgeprägt. Aus diesem Grund zeigen solche unsymmetrisch derivatisierten Perylenbisimide eine erhöhte Stabilität am Rand der lipophilen Mikrostruktur. Eine Annäherung an den Rand der Mizelle kann durch einen starren aromatischen *Spacer*, welcher einerseits lösungsvermittelnd wirkt und andererseits den Substituenten räumlich von dem lipophilen Perylenkern trennt, noch erleichtert werden. Diese Ergebnisse entsprechen den bei Nanodispersionen aus Bomol-4N<sup>®</sup> gemachten Beobachtungen und bestätigen die Interpretation des Absorptions- und Fluoreszenzverhaltens der Farbstoffe.



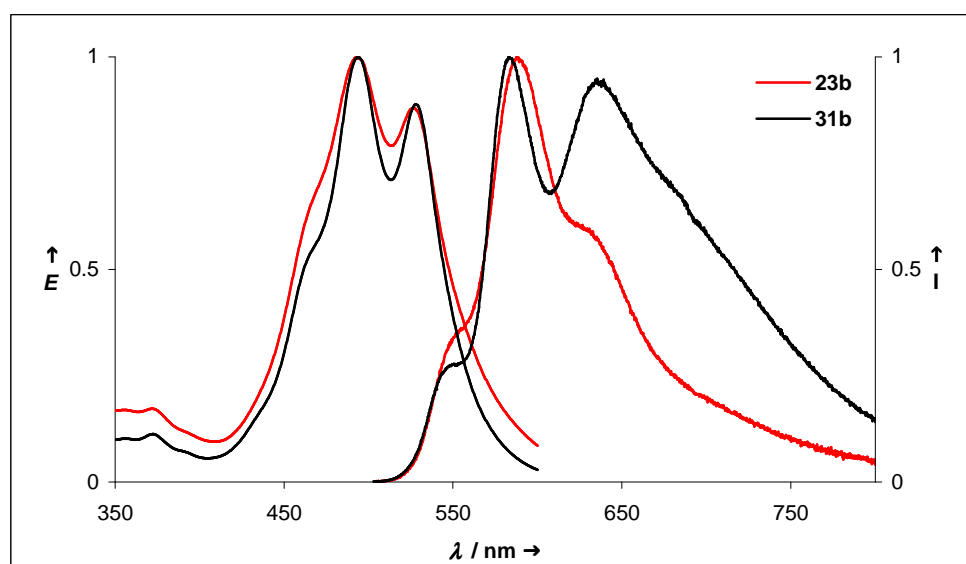
### 2.3.10 Farbstoffdotierte Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der über kupferkatalysierte 1,3-Dipolare Cycloadditionen erhaltenen Perylenbisimide in wässriger Phase

Wie in Abschnitt 2.1.5 erläutert, ist die 1,3-Dipolare Cycloaddition mit endständigen Alkinen in Gegenwart von Kupfer(I)-Verbindungen stark beschleunigt, so dass sie bereits bei Raumtemperatur rasch und mit sehr guten Ausbeuten abläuft. Sie kann also unter ausgesprochen milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden und zeigt eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, was sie attraktiv für die Derivatisierung der Perylenbisimide macht. Es zeigt sich allerdings, dass die bei der 1,3-Dipolare Cycloaddition erhaltenen Verbindungen eine starke Aggregationstendenz aufweisen. Aufgrund ihres Triazolrings, sowie des polaren oder polarisierbaren Substituentens im Zusammenspiel mit dem weitgehend lipophilen Chromophor, weisen diese Farbstoffe nur eine geringe bis mäßige Löslichkeit in dem Dispergiermittel, sowie allgemein in organischen Lösemitteln wie Chloroform auf. Die Aufarbeitung der entstandenen Produktgemische gestaltet sich deshalb äußerst schwierig, wobei es nicht gelungen ist, die Perylenfarbstoffe **36** und **37** aus dem bei der Synthese erhaltenen Produktgemisch zu isolieren. Diese werden aufgrund der fluoreszierenden Nebenprodukte für eine Untersuchung der optischen Eigenschaften der farbstoffdotierten Nanodispersionen nicht herangezogen. Die Synthese der Nanodispersion von **31** erfolgt nach einer Standardvorschrift, wobei sich zeigt, dass der Farbstoff nur eine mäßige Löslichkeit in dem Dispergiermittel aufweist. Es werden deshalb nur geringe Farbstoffkonzentrationen in den Mizellen erreicht.



**Abb. 61:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **23a** und **31a** in wässriger Lösung

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion von **31a** zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur und weist im Vergleich zu einer molekular-dispersen Lösung in Chloroform kaum Unterschiede auf. Dies deutet auf weitgehend isolierte Farbstoffmoleküle hin. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion von **31a** beträgt dabei 95 %. Die Tendenz, sich am Rand der Mizelle zu stabilisieren, ist demnach nur sehr schwach ausgeprägt. Dies wird durch einen Vergleich mit **23a** bestätigt, da **23a** bereits bei geringer Farbstoffkonzentration in der lipophilen Mikrostruktur dazu neigt, sich am Rand der Mizelle zu stabilisieren, was sich in dem veränderten Fluoreszenzspektrum von **23a** bemerkbar macht. Die polarisierbare Estergruppe wird vermutlich durch den Ethoxysubstituenten abgeschirmt, so dass eine Wechselwirkung mit der wässrigen Phase nur schwer möglich ist. Der gebildete Triazolring hat dabei keinen Einfluss auf die Lage des Chromophors in der Mizelle, sondern verringert hauptsächlich seine Löslichkeit in dem Tensid.

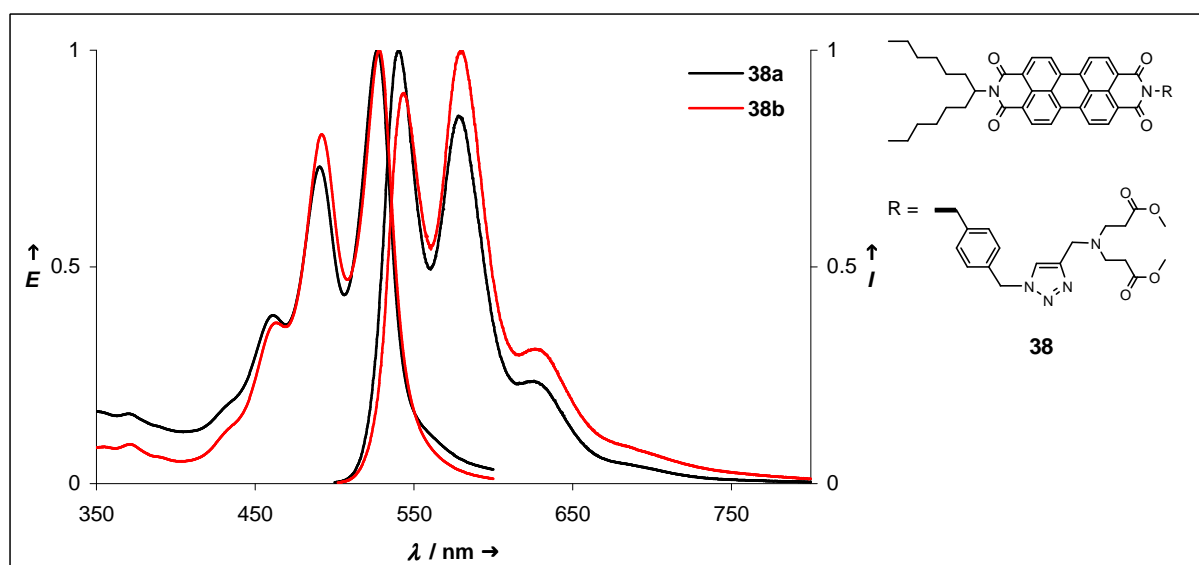


**Abb. 62:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **23b** und **31b** in wässriger Lösung

Das Absorptionsspektrum von **31b** ist gegenüber **23b** kaum verändert und zeigt die charakteristische Erhöhung der kurzwelligen Absorptionsbande, was für das Auftreten von aggregierten Farbstoffmolekülen spricht. Das Fluoreszenzspektrum von **31b** bestätigt diese Beobachtung, da das Signal der Aggregate mit Cyclophan-Geometrie bei 640 nm deutlich zu sehen ist. Im Gegensatz zu **23b** ist hier also zum Teil eine optimale Orientierung der Chromophore zueinander möglich, so dass geordnete Aggregate auftreten. Allerdings liegt aufgrund der schlechten Löslichkeit des Farbstoffs ein Gemisch aus geordneten und

ungeordneten aggregierten Strukturen sowie isolierten Chromophoren vor, so dass neben der Bande bei 640 nm auch das bei **23b** beobachtbare Fluoreszenzsignal auftritt.

Die Synthese der Nanodispersionen von **38** erfolgt ebenfalls nach der in Abschnitt 2.3.6 beschriebenen Standardvorschrift. Es stellt sich heraus, dass der Farbstoff trotz einer weiteren Estergruppe eine bessere Löslichkeit in dem Tensid aufweist als **31**. Die Ursache sind der aromatische Spacer sowie die größere Entfernung zwischen der polarisierbaren Gruppe und dem lipophilen Chromophor. Allerdings ist die Löslichkeit wegen des ungünstigen Einflusses des gebildeten Triazolrings deutlich schlechter als bei vielen der bislang untersuchten unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe. Es werden also auch hier nur relativ geringe Farbstoffkonzentrationen in den Mizellen erreicht. Allerdings sollte die Tendenz, sich am Rand der aus Dispergiermittel gebildeten Mizelle zu stabilisieren, hier stärker ausgeprägt sein als bei **31**, da einerseits die Estergruppe durch einen kürzeren Alkoxyrest weniger abgeschirmt wird und andererseits der Triazolring sowie der polarisierbare Substituent deutlich weiter von dem Perylenkern entfernt sind.



**Abb. 63:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren farbstoffdotierter Nanodispersionen von **38**

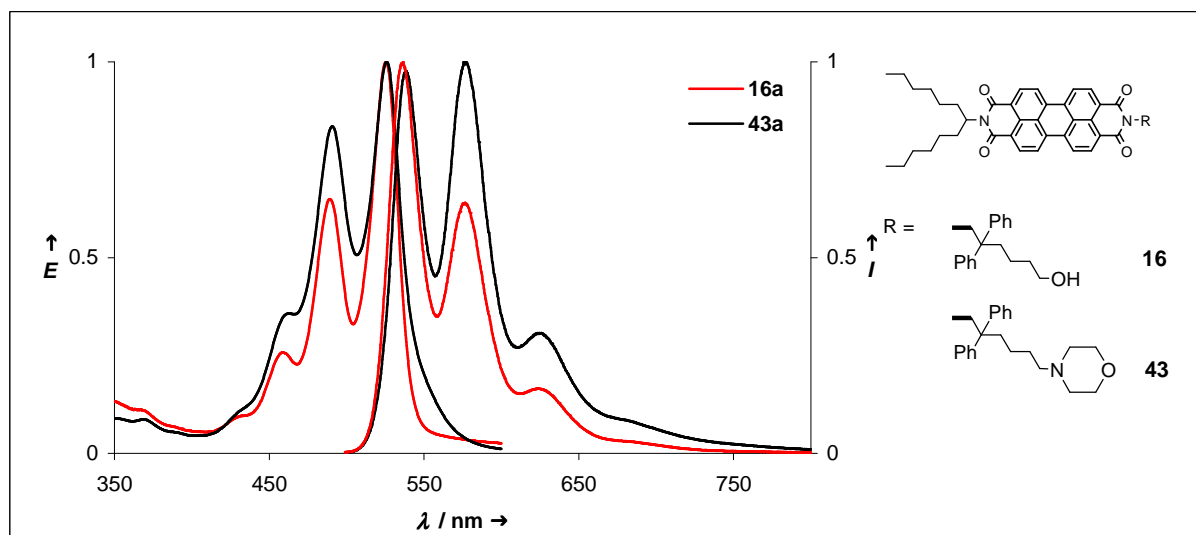
Das Absorptionsspektrum von **38a** als Nanodispersion in wässriger Phase ist gegenüber einer verdünnten Lösung in Chloroform kaum verändert. Das Fluoreszenzspektrum zeigt dabei die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur, weist aber eine Abweichung zu höheren  $E$ -Werten auf, was besonders an der langwelligen Fluoreszenzbande erkennbar ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion liegt bei 71 %. Diese Beobachtungen lassen auf eine erhöhte Stabilität an dem Mizellenrand schließen.

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **38b** entspricht ebenfalls weitgehend dem einer verdünnten Lösung von **38** in Chloroform. Allerdings kann eine leichte Intensitätserhöhung beobachtet werden, welche besonders bei der kurzwelligen Absorptions- und langwelligen Fluoreszenzbande ausgeprägt ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion von **38b** beträgt 50 %. Eine Bildung der cyclophananalogen Aggregate ist in diesem Fall nicht zu sehen. Die Ursache ist die geringe Farbstoffkonzentration in den Mizellen. Die verminderte Fluoreszenzquantenausbeute wird dabei von der ungerichteten Aggregation der Farbstoffmoleküle aufgrund der räumlichen Nähe des weitgehend lipophilen Chromophors zu der wässrigen Phase hervorgerufen.

Es hat sich also gezeigt, dass diese Art der Derivatisierung für die Synthese von unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit polaren oder polarisierbaren Gruppen, welche mit einer grenzflächenaktiven Substanz in einer wässrigen Phase dispergiert werden sollen, nicht besonders geeignet ist, da vornehmlich Farbstoffe gebildet werden, welche nur eine geringe Löslichkeit in dem Tensid aufweisen.

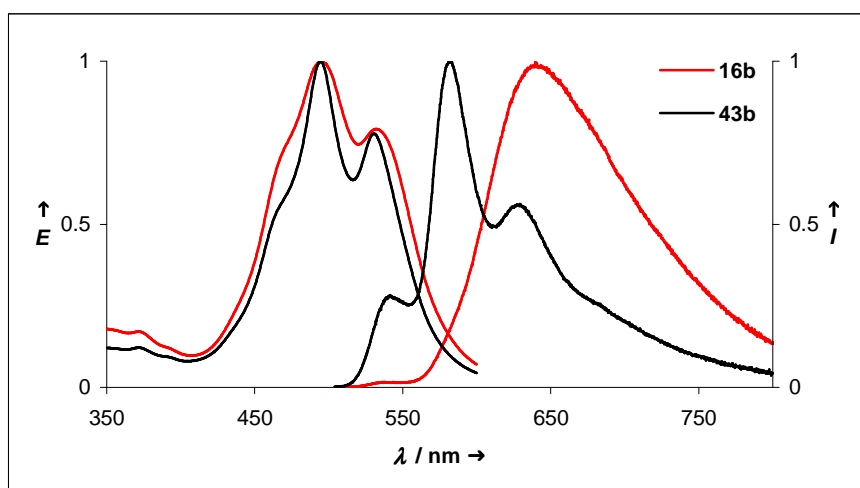
### 2.3.11 Farbstoffdotierte Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der über nucleophile Substitutionsreaktionen erhaltenen Perylenbisimide in wässriger Phase

Aufgrund der in Abschnitt 2.1.5.1 erläuterten Probleme bei einer Derivatisierung der Perylenfarbstoffe über 1,3-Dipolare Cycloadditionen wird eine alternative Synthesestrategie untersucht. Hierbei soll keine polare oder polarisierbare Gruppe durch die Derivatisierungsreaktion selbst entstehen. Auf diese Weise kann der Einfluss des polaren oder polarisierbaren Substituentens und das damit verbundene Lösungsverhalten der Verbindung besser gesteuert werden. Es wurde versucht, den Perylenfarbstoff **39** über eine nucleophile Substitutionsreaktion mit leicht polarisierbaren Gruppen zu derivatisieren. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei der Derivatisierungsreaktion zahlreiche farbige Nebenprodukte gebildet werden und eine Isolierung des gewünschten Produkts nur bei Perylenfarbstoff **43** gelungen ist. Dieser weist gegenüber **16** eine große strukturelle Ähnlichkeit auf, wobei die Hydroxylgruppe lediglich durch einen Morpholinsubstituenten ersetzt wurde. Ein Vergleich der Nanodispersionen dieser Farbstoffe bietet sich also an, um den Einfluss des polarisierbaren Substituenten näher zu untersuchen. Bei der Synthese der Nanodispersionen zeigt sich, dass die Löslichkeit von **43** in dem Dispergiermittel etwa so groß wie die von **16** ist.



**Abb. 64:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **16a** und **43a** in wässriger Lösung

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **43a** zeigt die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur. Es ist jedoch eine deutliche Abweichung zu höheren  $E$ -Werten erkennbar, welche durch eine Aggregation der Farbstoffmoleküle erklärbar ist. Diese wird vermutlich durch die Annäherung des Chromophors an den Rand der Mizelle hervorgerufen. Im Vergleich mit **16a** ist dieser Effekt deutlich stärker ausgeprägt, was darauf schließen lässt, dass der Morpholinsubstituent eine stärkere Wechselwirkung mit dem wässrigen Medium eingehen kann. Die Fluoreszenzquantenausbeute einer Nanodispersion von **43a** beträgt 55 %, ist damit nur etwa halb so groß wie bei der Nanodispersion von **16a**, und stellt ein weiteres Indiz für die Stabilisierung an dem Rand der aus Dipergiermittel gebildeten Mizelle dar.



**Abb. 65:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **16b** und **43b** in wässriger Lösung

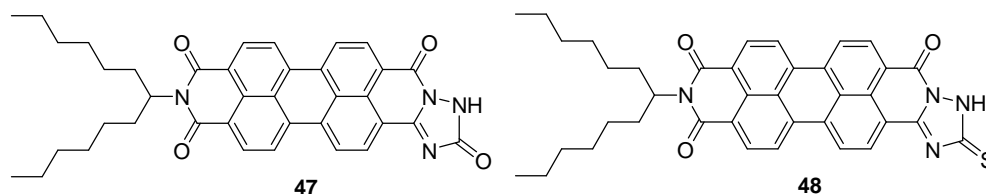
Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **43b** weist im Vergleich zu **16b** trotz der strukturellen Ähnlichkeit der Farbstoffe Unterschiede auf. Das Absorptionsspektrum zeigt etwa die gleiche Intensitätsverteilung, aber die Bandenstruktur ist dabei deutlicher ausgeprägt. Dies ist wiederum ein Indiz dafür, dass die Bildung der cyclophananalogen Aggregate hier nicht begünstigt ist. Das Fluoreszenzspektrum bestätigt diese Vermutung, da die charakteristische Absorptionssbande bei etwa 640 nm nur als schwache Schulter zu erkennen ist. Allerdings kommt es aufgrund der erhöhten Stabilität in unmittelbarer Nähe zu der wässrigen Phase zu einer ungerichteten Aggregation der Farbstoffmoleküle, welche zu der Intensitätserhöhung bei 483 nm führt. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion liegt bei nur 6 %.

Es zeigt sich also, dass der Ersatz einer Hydroxylgruppe durch einen Morpholinsubstituenten einen starken Einfluss auf das Dispergierverhalten des Perylenfarbstoffs hat. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Nanodispersionen weisen dabei deutliche Unterschiede auf. Die Bildung der cyclophananalogen Aggregate ist bei **43** im Gegensatz zu **16** nicht sonderlich stark ausgeprägt. Der Farbstoff zeigt eine erhöhte Stabilität am Rand der aus Dispergiermittel gebildeten Mizelle. Die Ursache ist die ausgesprochen starke Wechselwirkung des Morpholinsubstituentens mit der wässrigen Phase. Dieser zeigt eine ähnlich hohe Affinität zu der wässrigen Phase wie die in Abschnitt 1.4 beschriebenen Perylenfarbstoffe mit Kronethersubstituenten<sup>[22]</sup>.

### 2.3.12 Farbstoffdotierte Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der bathochrom verschobenen Perylenbisimide in wässriger Phase

Wie in Abschnitt 2.2 erläutert, sind die Absorption und Fluoreszenz im langwelligen sichtbaren Spektralbereich für viele Anwendungen von besonderem Interesse<sup>[61,62]</sup>. Auch für biologische und medizinische Anwendungen als Fluoreszenzmarker ist dieser Spektralbereich interessant. So werden einerseits empfindliche *in-vivo* und *in-vitro* Systeme durch das Vermeiden von energiereicher Strahlung geschont, und andererseits die Absorption durch natürliches Gewebe, welche im kurzwelligen Spektralbereich liegt, vermieden. Allerdings ist das in biologischen Systemen prädominante Lösungsmittel Wasser für viele der weitgehend lipophilen Fluoreszenzfarbstoffe aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in diesem äußerst ungünstig. Die neuartigen langwellig verschobenen Fluoreszenzfarbstoffe, deren Synthese und optisches Verhalten in einer verdünnten Lösung aus Chloroform bereits in Abschnitt 2.2 eingehend besprochen wurde, sollen nun auf ihr Dispergierverhalten im wässrigen Medium untersucht werden. Auf diese Weise soll auch der langwellige Spektralbereich des sichtbaren Lichts für eine Anwendung der fluoreszierenden Perylenfarbstoffe in hochpolaren Medien erschlossen werden.

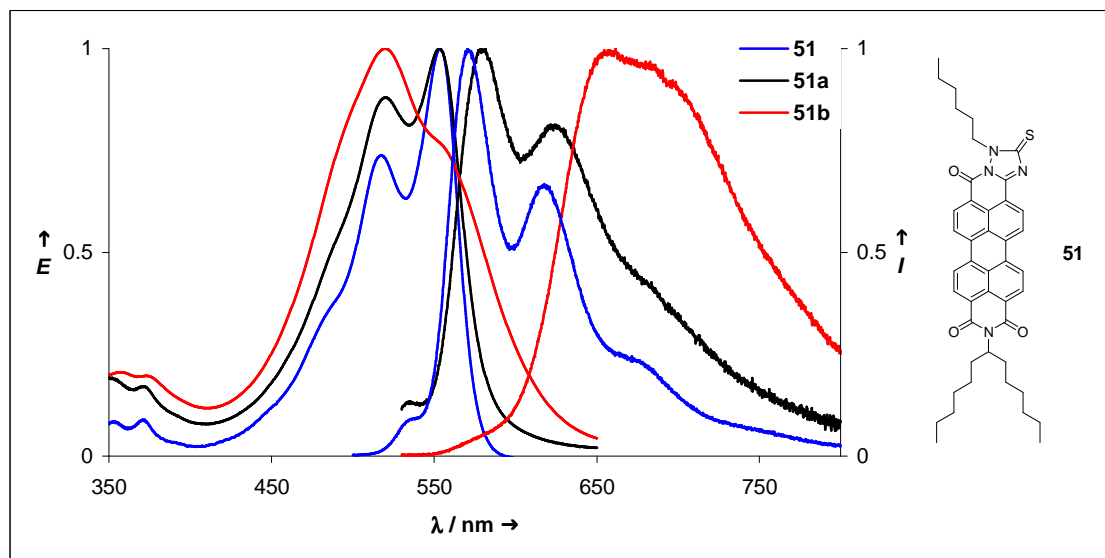
Die Synthese der Nanodispersionen von **47** und **48** erfolgt nach der in Abschnitt 2.3.6 beschriebenen Standardvorschrift. Dabei stellt sich heraus, dass die Perylenfarbstoffe nur eine geringe Löslichkeit in dem Dispergiermittel aufweisen. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser Nanodispersionen weisen eine durch Aggregation stark verbreiterte Schwingungsstruktur auf. Es liegt bereits bei einer geringen Farbstoffkonzentration in der Mizelle ein Gemisch aus isolierten und aggregierten Farbstoffmolekülen vor, was die Zuordnung der Schwingungsbanden weiter erschwert. Eine aussagekräftige Interpretation der Spektren ist aufgrund der geringen Löslichkeit der Farbstoffe nicht gelungen.



**Abb. 66:** Struktur der Perylenfarbstoffe **47** und **48**



Bei der Synthese einer Nanodispersion von **51** zeigt sich, dass die Löslichkeit des Farbstoffs in dem Tensid gegenüber **47** und **48** deutlich verbessert ist. Die Ursache hierfür ist der zusätzliche Hexylsubstituent, welcher einen löslichkeitssteigernden Einfluss auf die Struktur hat. Es wird deshalb eine deutlich höhere Farbstoffkonzentrationen in der Mizelle erreicht.



**Abb. 67:** Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **51** als verdünnte Lösung in Chloroform (blau) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Nanodispersionen von **51a** (schwarz) und **51b** (rot) in wässriger Lösung

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion von **51a** entspricht weitgehend dem einer verdünnten Lösung in Chloroform, wobei die gleiche Schwingungsstruktur erkennbar ist. Allerdings tritt eine deutliche Abweichung zu höheren relativen Intensitäten sowie eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums um etwa 10 nm auf. Diese Unterschiede werden durch eine Aggregation der Farbstoffmoleküle hervorgerufen. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion liegt bei 11 % und ist damit deutlich geringer als bei einer verdünnten Lösung in Chloroform.

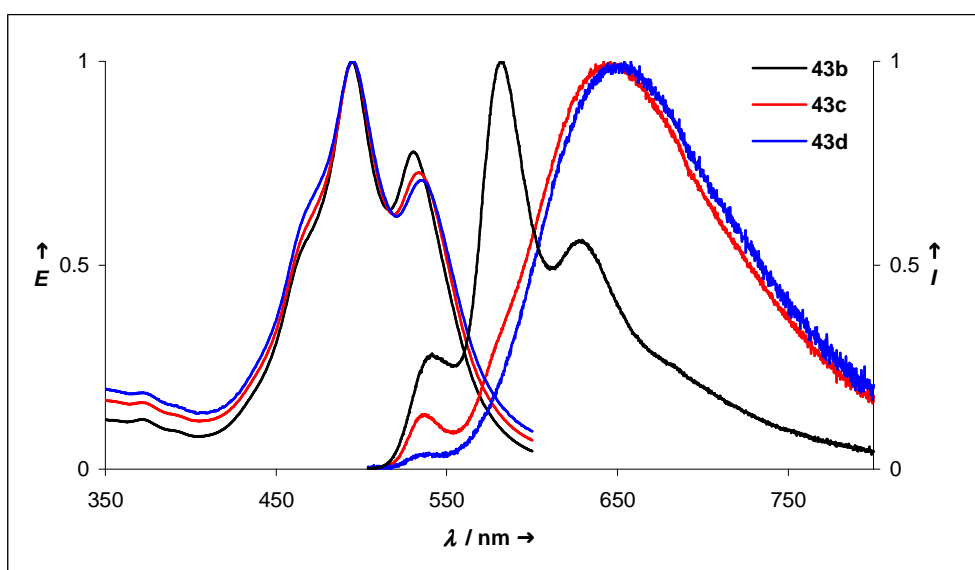
Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Nanodispersion **51b** zeigt deutliche Unterschiede zu der Schwingungsstruktur einer verdünnten Lösung von **51** in Chloroform. Dabei ist die kurzwellige Absorptionsbande, so wie bei **51a** bereits beobachtet, zu höheren relativen Intensitäten verschoben. Allerdings ist hier die Abweichung zu einer verdünnten Lösung in Chloroform deutlich stärker ausgeprägt. Außerdem zeigt das Fluoreszenzspektrum nicht mehr die zuvor beobachteten Fluoreszenzbanden, sondern ausschließlich ein stark verbreitertes Signal bei 640 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Nanodispersion liegt bei 8 %.

Es zeigt sich also, dass die Perylenfarbstoffe mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz etwa das gleiche Dispergierverhalten aufweisen wie die zuvor untersuchten symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Perylenbisimide. Dabei kommt es bei einer erhöhten Farbstoffkonzentration in den lipophilen Mikrostrukturen ebenfalls zu der Bildung von cyclophananalogen Aggregaten, welche entsprechende optische Eigenschaften aufweisen. Der Grad der Aggregation kann hierbei über die Farbstoffkonzentration in den aus Dispergiermittel gebildeten Mizellen gesteuert werden.

### 2.3.13 Einfluss des Konzentrationsverhältnisses von Dispergiermittel und Dispersionsmedium auf das optische Verhalten der Nanodispersionen

Trotz der guten Ergebnisse, die mit den untersuchten Nanodispersionen erzielt werden konnten, ergibt sich ein grundlegendes Problem bei der Anwendung dieser Systeme. Aufgrund des dynamischen Gleichgewichts bei der Bildung der Assoziationskolloide, welches maßgeblich von der Konzentration des Dispergiermittels bestimmt wird, zeigt sich eine starke Abhängigkeit der gebildeten Strukturen von dem Verdünnungsgrad der Lösung. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten müssen also die Volumenverhältnisse von Farbstoff, Dispergiermittel und Dispergiermedium konstant gehalten werden. Dies soll anhand einer Verdünnungsreihe der farbstoffdotierten Nanodispersion von **43b** verdeutlicht werden.

Hierbei wird das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Nanodispersion gemessen, und die Lösung anschließend mit einer definierten Menge an destilliertem Wasser verdünnt. Die so erhaltene Nanodispersion wird daraufhin für eine Homogenisierung 10 Minuten gerührt, und anschließend die Messung des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums wiederholt. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal durchgeführt, wobei die Nanodispersion sukzessive mit Wasser um die Hälfte verdünnt wird.



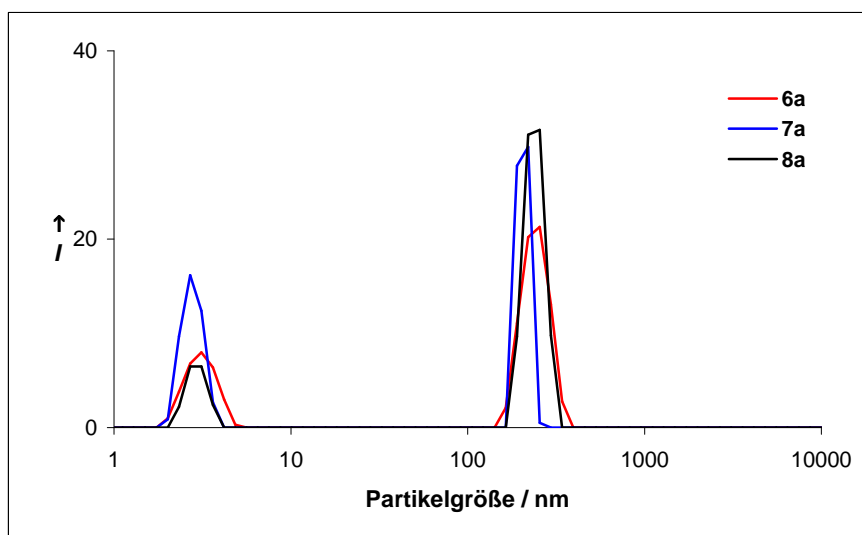
**Abb. 68:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Verdünnungsreihe von **43b** in wässriger Lösung

Die Absorptionsspektren der Nanodispersionen sind einander sehr ähnlich. Allerdings sind deutlich eine Abnahme und eine leichte bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei 528 nm erkennbar. Die Abweichung wird dabei mit steigendem Verdünnungsgrad stetig größer. Dies deutet auf die Bildung cyclophananaloger Aggregate hin. Die Fluoreszenzspektren der Nanodispersionen weisen im Gegensatz zu den Absorptionsspektren deutliche Unterschiede auf. Dabei ist eine Intensitätsabnahme der Fluoreszenzbande bei 540 nm zu sehen. Außerdem tritt eine starke Fluoreszenzbande bei 645 nm auf. Dieses optische Verhalten kann auch bei den bislang untersuchten Nanodispersionen mit steigender Farbstoffkonzentration beobachtet werden, und deutet ebenfalls auf die Bildung cyclophananaloger Aggregate hin. Dabei nimmt die Konzentration der isolierten Farbstoffmoleküle ab, die für die Fluoreszenzbanden bei 540 nm und 580 nm verantwortlich sind, und die Farbstoffmoleküle lagern sich zu Aggregaten zusammen. Die Ursache hierfür ist die veränderte Gleichgewichtslage zwischen Tensideinzelmolekülen und den gebildeten Assoziaten. Dabei wird die Anzahl der aus Dispergiermittel gebildeten Mizellen aufgrund der verminderten Gesamtkonzentration der Tensidmoleküle geringer, und die in der wässrigen Phase dispergierten Perylenmoleküle verteilen sich auf die verbleibenden lipophilen Mikrostrukturen. Es kommt deshalb zu einer höheren lokalen Farbstoffkonzentration, was sich in dem verstärkten Auftreten der cyclophanartigen Aggregate äußert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine starke Abhängigkeit zwischen dem optischen Verhalten der Nanodispersionen und der Verdünnung der Lösung besteht. Reproduzierbare Ergebnisse werden nur erhalten, wenn die Volumenverhältnisse zwischen Farbstoff, Dispergiermittel und Dispergiermedium konstant gehalten werden. Dies schränkt den Anwendungsbereich der Nanodispersionen stark ein, da dies in vielen Fällen nicht realisierbar ist. Es ist also notwendig, weitere Konzepte zu entwickeln, um den Perylenfarbstoff in die wässrige Phase einzubringen, wobei die Abhängigkeit von dem Verdünnungsgrad der Lösung vermieden werden soll.

### 2.3.14 Partikelgrößenbestimmung der beschriebenen farbstoffdotierten Nanodispersionen mittels dynamischer Lichtstreuung

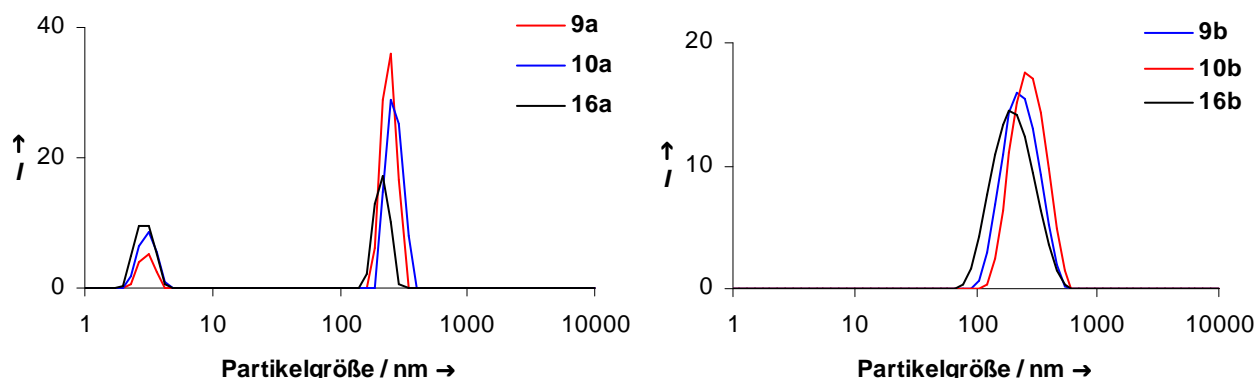
Wie bei den Nanodispersionen der symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe beschrieben, werden die fluoreszierenden wässrigen Lösungen der unsymmetrisch substituierten Perylenbisimide bei der Synthese ebenfalls über eine D5-Glasfritte filtriert. Die Färbung der wässrigen Phase kann auch hier nicht entfernt werden, was darauf hindeutet, dass die Partikelgrößen der entstandenen lipophilen Mikrostrukturen ebenfalls im Nanometerbereich liegen. Um dies zu überprüfen, werden die Nanodispersionen mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht, und wird die Größenverteilung in den Lösungen bestimmt. Die Messergebnisse der Partikelgrößenbestimmung können dabei dem Experimentaltail entnommen werden.



**Abb. 69:** Größenverteilung der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **6a**, **7a** und **8a**

Wie aus Abbildung 66 ersichtlich zeigen die Nanodispersionen **6a**, **7a** und **8a** eine definierte Größenverteilung. Es werden allerdings im Vergleich zu den Nanodispersionen der symmetrisch substituierten Farbstoffe deutlich kleinere Mengen an Perylenbisimid bei der Synthese eingesetzt. In den dabei erhaltenen fluoreszierenden Lösungen treten neben den Strukturen mit einer Partikelgröße von etwa 240 nm, welche bei den Farbstoffdispersionen der symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe bereits beobachtet werden konnten, auch Partikel mit einer Größe von etwa 3 nm auf. Bei diesen handelt es sich ebenfalls um Mizellen aus Dodecylsulfat, allerdings sind hier keine Farbstoffmoleküle eingelagert. Dies kann durch einen Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Kenngrößen für die Mizellen aus Natriumdodecylsulfat bestätigt werden<sup>[89]</sup>. Hierbei ergibt sich aus einer mittleren Aggregationszahl von 60 Tensidmolekülen in den Assoziationskolloiden ein Radius von

16 Å, was einem Durchmesser von etwa 3 nm entspricht. Diese Mikrostrukturen treten nur auf, wenn die Farbstoffkonzentration im Vergleich zu der Tensidkonzentration gering ist.



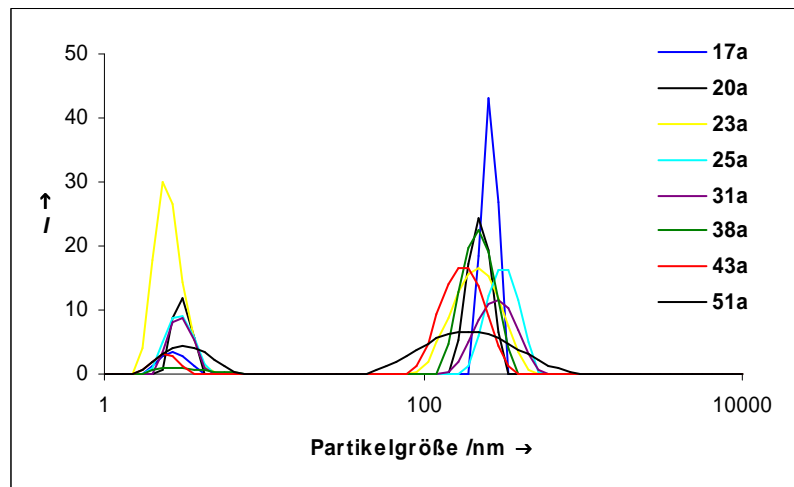
**Abb. 70:** Größenverteilung der farbstoffdotierten Nanodispersionen von **9a**, **10a** und **16a** (links) sowie von **9b**, **10b** und **16b** (rechts)

Es werden nun die Partikelgrößen der Nanodispersionen **9a**, **10a** und **16a** (geringe Farbstoffkonzentration) mit denen der Nanodispersionen von **9b**, **10b** und **16b** (hohe Farbstoffkonzentration) verglichen. Hierbei zeigt sich, dass die Nanodispersionen mit geringer Farbstoffkonzentration ebenfalls Strukturen mit einer Größe von etwa 3 nm sowie Strukturen mit einer Größe von etwa 250 nm aufweisen. Diese stellen wie oben erläutert einerseits die isolierten und andererseits die mit Farbstoff dotierten Mizellen aus Dodecylsulfat dar. Bei den Nanodispersionen mit hoher Farbstoffkonzentration treten die isolierten Mizellen nicht mehr auf. Die wässrigen Lösungen zeigen dabei Größenverteilungen, deren Maxima ebenfalls zwischen 200 nm und 300 nm liegen. Die Verteilung ist jedoch deutlich breiter. Alle gebildeten Mizellen sind dabei mit großen Farbstoffmengen dotiert, wobei die Dimensionen des Assoziationskolloids aufgeweitet werden. Dies wird durch den optischen Eindruck der Lösung bestätigt, da es bei hohen Farbstoffkonzentrationen in der Mizelle zur Bildung von cyclophananalogen Aggregaten kommt, was eine langwellige Verschiebung der Fluoreszenz zur Folge hat.



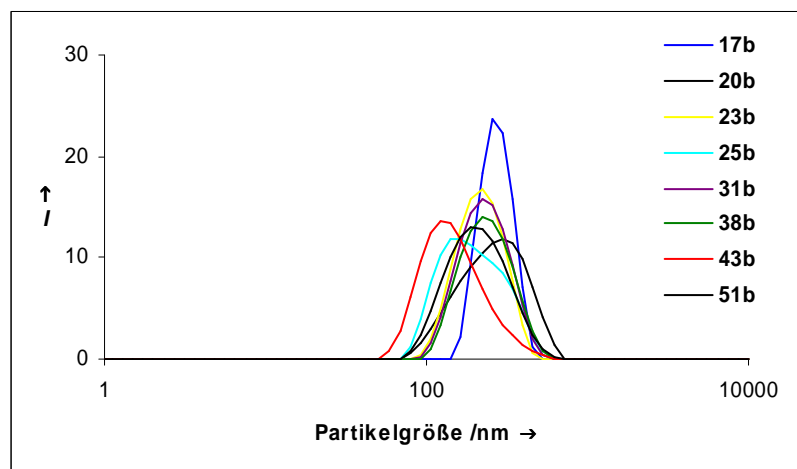
**Abb. 71:** Optischer Eindruck der Nanodispersion **16a** (links) im Vergleich zu der Nanodispersion **16b** (rechts)

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die Größenverteilung der übrigen bereits besprochenen farbstoffdotierten Nanodispersionen. Diese zeigen ein mit den Nanodispersionen **16a** und **16b** vergleichbares Verhalten. Bei wässrigen Lösungen mit geringer Farbstoffkonzentration treten, wie bei **16a** beobachtet, isolierte Mizellen bei etwa 3 nm sowie mit Farbstoff dotierte Mizellen zwischen 200 nm und 300 nm auf. Die verschiedenen Nanodispersionen unterscheiden sich lediglich in der Breite der Verteilung. Die Ursache hierfür ist vermutlich die unterschiedliche Aggregationstendenz der einzelnen Farbstoffe.



**Abb. 72:** Größenverteilung der in Abschnitt 2.3 besprochenen Nanodispersionen mit geringer Farbstoffkonzentration

Bei Nanodispersionen mit verhältnismäßig hoher Farbstoffkonzentration tritt, wie bei **16b** beobachtet, nur ein Intensitätsmaximum in Erscheinung, welches relativ breit ausfällt. Es liegen also nur noch farbstoffdotierte Mizellen in der Lösung vor. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt hierbei ebenfalls zwischen 200 und 300 nm.



**Abb. 73:** Größenverteilung der in Abschnitt 2.3 besprochenen Nanodispersionen mit hoher Farbstoffkonzentration

Es konnte also belegt werden, dass bei den untersuchten Farbstoffdispersionen definiert dimensionierte Mikrostrukturen gebildet werden. Die Partikelgröße der Assoziationskolloide aus Dodecylsulfat liegt dabei etwa bei 3 nm. Werden in diese Strukturen Farbstoffmoleküle eingelagert, kommt es zu einer Aufweitung der Mizellen, wobei neben den Farbstoffmolekülen auch Tensideinzelmoleküle aus der Volumenphase aufgenommen werden<sup>[89]</sup>. Das Intensitätsmaximum der Größenverteilung liegt dabei zwischen 200 nm und 300 nm. In Nanodispersionen mit geringer Farbstoffkonzentration treten sowohl isolierte als auch mit Farbstoff dotierte Mizellen auf. In Nanodispersionen mit hoher Farbstoffkonzentration können in diesem Zusammenhang ausschließlich farbstoffdotierte Mizellen beobachtet werden. Die Lösungen sind stabil, so dass Messungen an gealterten Lösungen zu denselben Ergebnissen führen.



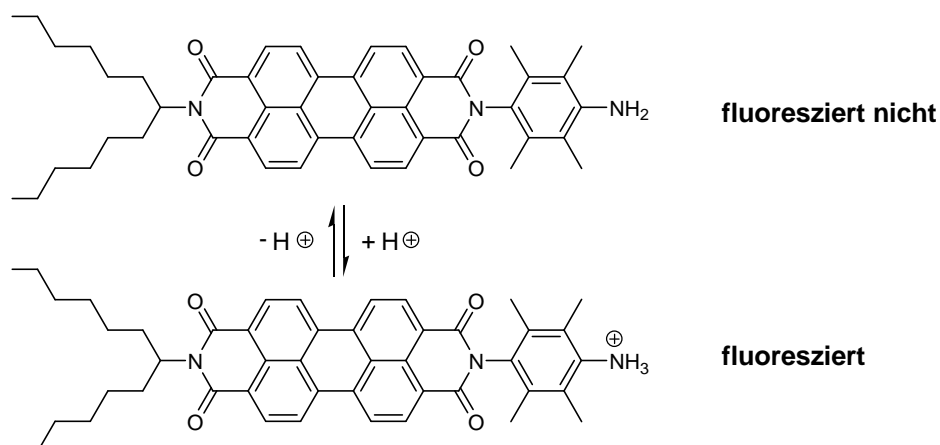
### 2.3.15 Nano pH-Indikator

Optische *pH*-Indikatoren bestehen in den meisten Fällen aus hydrophilen Farbstoffen, die in verschiedenen, *pH*-abhängigen Formen vorliegen, welche unterschiedliche Absorptionsbanden aufweisen<sup>[102]</sup>. Das chromophore System wird dabei aus aromatischen oder ausgedehnten olefinischen Strukturen gebildet. Diese zeigen hauptsächlich lipophile Eigenschaften, so dass besondere Maßnahmen, wie das Einbringen von Ladungen oder hydrophilen Substituenten in der Peripherie des Farbstoffs nötig sind, um diese in die wässrige Phase einzutragen. Die lipophile Natur des Chromophors bleibt dabei jedoch erhalten, so dass es in Lösemitteln mit hoher Ionenstärke häufig zu einer ausgeprägten Aggregation der Farbstoffmoleküle kommt. Ein weiterer, schwerwiegender Nachteil ergibt sich bei einer Anwendung in farbigen Lösungen, da hier der Umschlagspunkt häufig durch die Färbung der Lösung überdeckt wird und deshalb nur schwer zu sehen ist. Es besteht deshalb ein großes Interesse an *pH*-Indikatoren, welche direkt in die wässrige Phase eingetragen werden können und von diesen Nachteilen nicht betroffen sind.

Es werden Farbstoffindikatoren benötigt, welche einen Umschlagspunkt aufweisen, der nicht ausschließlich von dem Absorptionsverhalten des Farbstoffs abhängig ist, und die somit auch in stark gefärbten Lösungen eingesetzt werden können. Der Farbstoff soll dabei über die in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen lipophilen Nanomizellen in der wässrigen Phase stabilisiert werden.

Als Fluoreszenzindikator wird der Perylenfarbstoff **24** eingesetzt. Dieser weist neben dem aliphatischen 1-Hexylheptylsubstituenten auch einen 4-Amino-2,3,4,5-tetramethylphenylsubstituenten auf. Der aliphatische Substituent hat dabei einen förderlichen Einfluss auf die Löslichkeit des Farbstoffs in dem Dispergiermittel, so dass eine ausreichende Farbstoffkonzentration in dem Tensid erreicht wird. Die Detektion des *pH*-Werts erfolgt über den elektronenreichen 4-Amino-2,3,4,5-tetramethylphenylsubstituenten. Dieser ist dazu in der Lage, die Fluoreszenz der Verbindung über den in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Mechanismus effektiv zu löschen. Das HOMO des Substituenten kann dabei die bei einer Anregung des Farbstoffs entstandene Lücke im HOMO des Chromophors durch die Übertragung eines Elektrons füllen, so dass die Fluoreszenz der Verbindung gelöscht wird<sup>[103]</sup>. Befindet sich der Perylenfarbstoff **24** allerdings in einer sauren Umgebung, kommt es zu einer Protonierung der Aminogruppe, was eine starke energetische Absenkung der

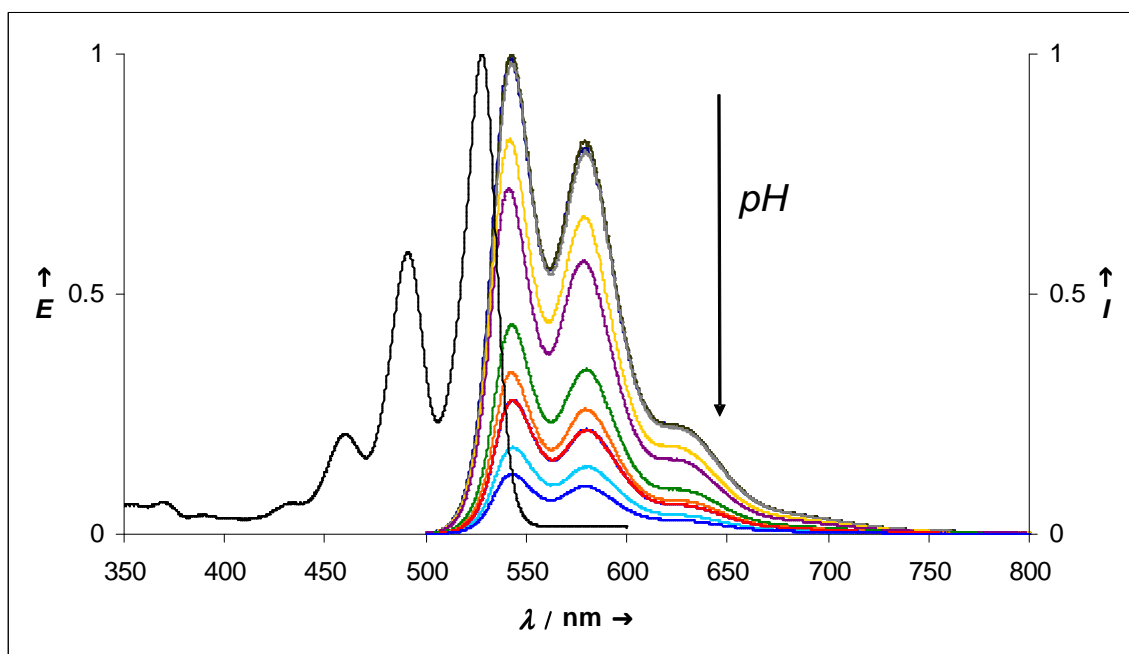
Orbitale des Substituenten zur Folge hat, so dass diese Elektronenübertragung nicht mehr möglich ist und eine starke Fluoreszenz auftritt.



**Abb. 74:** Protonierung des Perylenfarbstoffs **24** im sauren Milieu

Der Farbstoff zeigt also eine *pH*-abhängige Fluoreszenz die zur Detektion des *pH*-Werts genutzt werden kann.

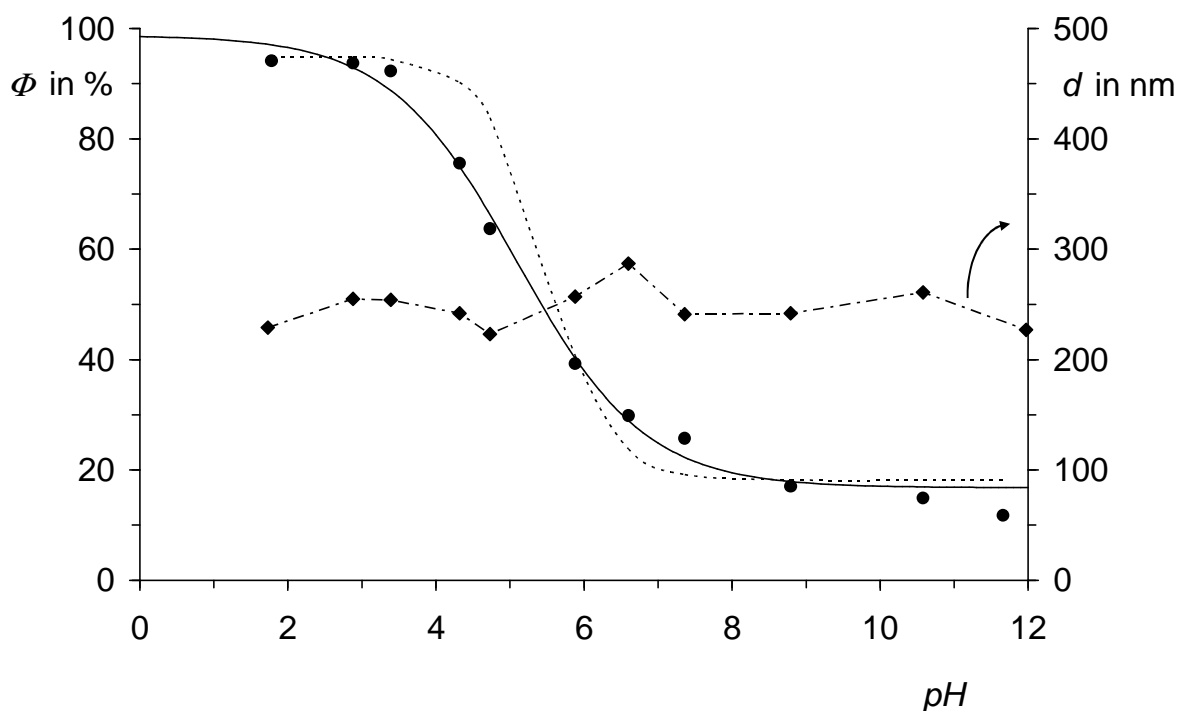
Die Synthese der farbstoffdotierten Nanomizellen erfolgt nach der in Abschnitt 2.3.6 beschriebenen Vorgehensweise. Dabei wird der Perylenfarbstoff **24** in einem Gel aus Natriumdodecylsulfat gelöst und nach einer Homogenisierung mit Ultraschall in die wässrige Phase eingebracht. Dabei wird eine stark gefärbte Lösung erhalten.



**Abb. 75:** Absorptionsspektrum der Nanodispersion von **24** (rechts) sowie *pH*-abhängige Fluoreszenzspektren der Nanodispersion von **24** (links)

Das Absorptionsspektrum der so erhaltenen Farbstoffdispersion ist mit dem Spektrum einer verdünnten Lösung von **24** in lipophilen Lösemitteln wie Chloroform deckungsgleich, was auf isolierte, in Dispergiermittel eingehüllte Chromophore hindeutet. Es kommt dabei zu keinerlei Wechselwirkung zwischen den einzelnen Farbstoffmolekülen. Das Absorptionsspektrum ist bei verschiedenen  $pH$ -Werten invariant.

Das Fluoreszenzspektrum der Farbstoffdispersion zeigt ebenfalls die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur, allerdings ist die Intensität der Fluoreszenzbanden in diesem Fall stark von dem  $pH$ -Wert der wässrigen Lösung abhängig. Mit steigendem  $pH$ -Wert ist eine starke Intensitätsabnahme beobachtbar, was zu geringeren Fluoreszenzquantenausbeuten führt. Die Ursache hierfür ist ein Gleichgewicht zwischen dem Perylenfarbstoff **24**, der keine Fluoreszenz zeigt, und seiner protonierten Form, welche im Gegensatz dazu eine ausgeprägte Fluoreszenz aufweist.

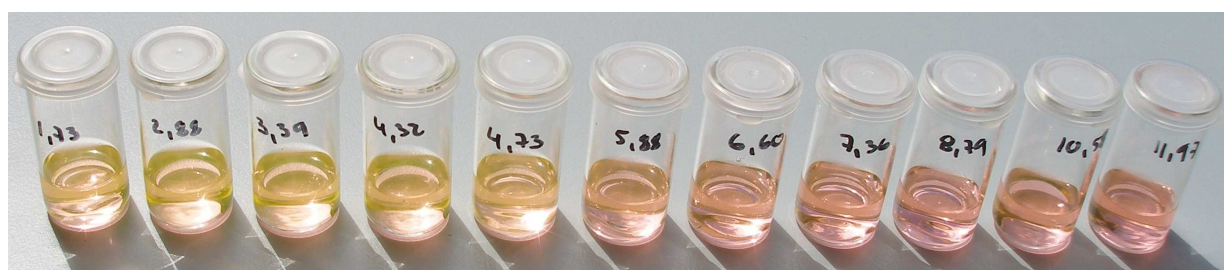


**Abb. 76:** Nanodispersion von **24** in Natriumdodecylsulfat bei verschiedenen  $pH$ -Werten. Kreise: Fluoreszenzquantenausbeute mit Ausgleichskurve (—). .....: Optimale Annäherung nach dem Massenwirkungsgesetz. Rauten: Größe der Partikel bestimmt mit dynamischer Lichtstreuung.

Die bei einer Korrelation der Fluoreszenzquantenausbeute mit den zugehörigen  $pH$ -Werten erhaltene Kurve entspricht weitgehend der über das Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Henderson-Hasselbalch-Gleichung. Die Ursache für den etwas flacheren Verlauf der Kurve

kann dabei über das Vorliegen von verschiedenen Anordnungen des Perylenfarbstoffs **24** und seiner protonierten Form in der aus Dispergiermittel gebildeten Mizelle erklärt werden. Dieses Verhalten wird vermutlich über dynamische Prozesse in diesen komplexen Strukturen noch verstärkt<sup>[104]</sup>. Allerdings ist die Titrationskurve steil genug, um die farbstoffdotierten Nanomizellen als Indikator einzusetzen. Die Partikelgröße der gebildeten Strukturen ist wie aus Abbildung 73 ersichtlich weitgehend unabhängig von dem  $pH$ -Wert der wässrigen Lösung.

Die Farbstoffdispersion spricht unmittelbar auf eine Änderung des  $pH$ -Werts an, so dass eine Anwendung bei Titrationen möglich ist. Der Übergang von dem Perylenfarbstoff **24** zu seiner protonierten Form ist dabei wie aus Abbildung 74 ersichtlich mit dem bloßem Auge gut erkennbar und wird bei Anwendung einer Fluoreszenzlampe noch verstärkt. Der  $pK_a$ -Wert liegt etwa bei 5.5 und befindet sich damit in einem für das wässrige Medium relevanten Bereich.



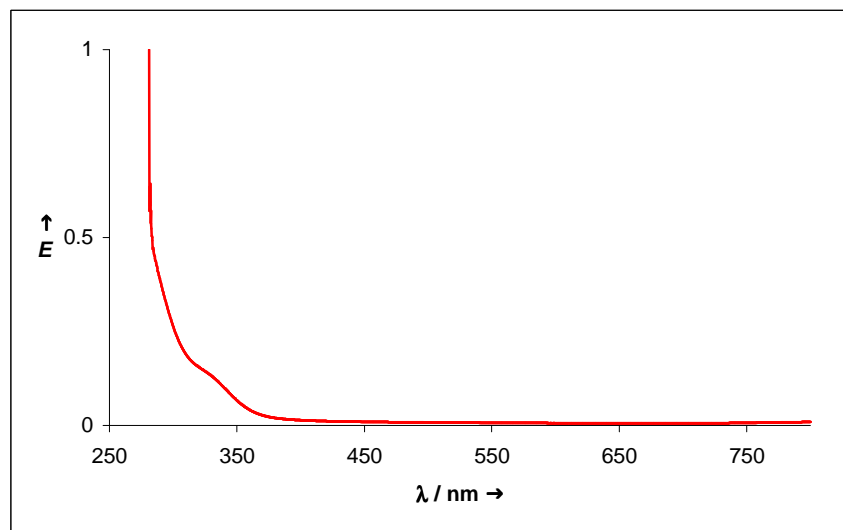
**Abb. 77:** Nanodispersionen von **24** und Natriumdodecylsulfat bei verschiedenen  $pH$ -Werten

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es möglich ist,  $pH$ -empfindliche Perylenfarbstoffe über Assoziationskolloide aus Natriumdodecylsulfat in polaren Medien zu stabilisieren. Der Perylenfarbstoff **24** zeigt eine schaltbare Fluoreszenz und kann als  $pH$ -Indikator in der wässrigen Phase eingesetzt werden. Die schaltbare Fluoreszenz erlaubt auch die Titration von stark gefärbten Lösungen.

## 2.4 Derivatisierung wasserlöslicher Polymere mit Perylenfarbstoffen

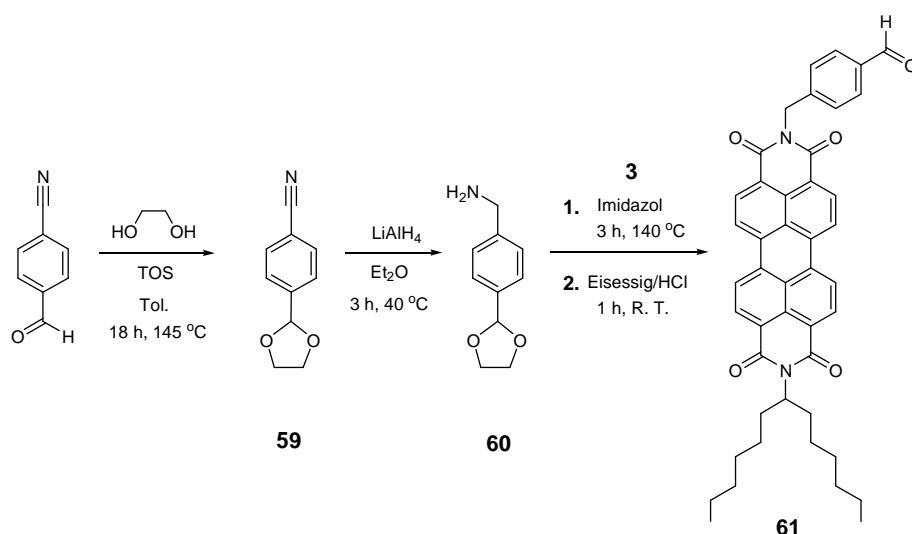
Wie in Abschnitt 2.3.13 erläutert, ist das optische Verhalten der Nanodispersionen von dem Verdünnungsgrad der Lösung abhängig. Dies schränkt den Anwendungsbereich der fluoreszierenden Nanodispersionen stark ein. Besonders problematisch ist dabei das dynamische Gleichgewicht zwischen den Tensideinzelmolekülen und den gebildeten Assoziaten, da die lipophilen Mikrostrukturen maßgeblich für die Löslichkeit des Farbstoffs verantwortlich sind. Außerdem ist es nicht möglich, eine beliebige Farbstoffkonzentration in den Nanodispersionen einzustellen, da diese durch die Löslichkeit in dem Dispergiermittel begrenzt wird. Es soll deshalb ein Konzept entwickelt werden, mit dem es möglich ist, die Perylenfarbstoffe in die wässrige Phase einzutragen, ohne dabei von dem Verhältnis zwischen Farbstoff, Dispergiermittel und Dispergiermedium direkt abhängig zu sein. In diesem Zusammenhang wird versucht, das Dispergiermittel kovalent an den Farbstoff zu binden, so dass diese in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen. Außerdem soll ein Dispergiermittel eingesetzt werden, dessen Wirkungsprinzip nicht von dem Auftreten der Assoziate abhängig ist.

Hierbei wird ein wasserlösliches Polymer in einer *Polymeranalogen-Reaktion* mit einem Perylenfarbstoff funktionalisiert. Bei dieser Art der Modifikation werden Monomere mit funktionellen Gruppen, die inert gegenüber den Polymerisationsbedingungen sind, in einer Polymerisations- oder Copolymerisations-Reaktion umgesetzt und anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt über die funktionellen Gruppen des Polymers derivatisiert<sup>[105]</sup>. Bei dem eingesetzten Polymer handelt es sich um einen vollhydrolysierten Polyvinylalkohol. Dieser weist neben dem lipophilen Rückgrat der Polymerkette aufgrund der zahlreichen Hydroxylgruppen einen polaren Charakter auf und zeigt deshalb eine hervorragende Wasserlöslichkeit. Wird der Polyvinylalkohol in Wasser gelöst, entstehen optisch klare Lösungen. Das Polymer zeigt dabei von 350 nm bis 800 nm weitgehend keine Eigenabsorption. Aufgrund der hervorragenden Wasserlöslichkeit und des spektralen Fensters im Bereich der Absorption und Fluoreszenz der Perylenfarbstoffe soll dieses Polymer als Dispergiermittel eingesetzt werden, um den lipophilen Perylenfarbstoff in der wässrigen Phase zu stabilisieren.



**Abb. 78:** Absorptionsspektrum einer wässrigen Polyvinyl-Lösung

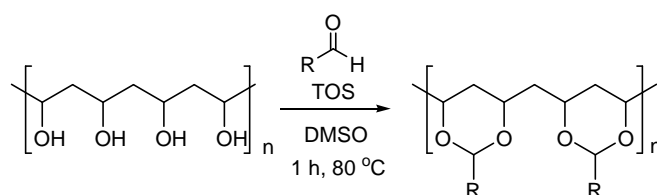
Wie oben erläutert soll der Polyvinylalkohol mit einem Perylenfarbstoff derivatisiert werden. Die Hydroxylgruppen des Polymers, die sich in unmittelbarer räumlicher Nähe zueinander befinden, sollen dabei mit Aldehydgruppen unter der Ausbildung von Acetalen umgesetzt werden. Der dafür benötigte Perylenfarbstoff mit Aldehydfunktion ist über eine von *Becherer* und *Langhals* entwickelte Synthesevorschrift gemäß Abbildung 72 in guter Ausbeute zugänglich<sup>[106]</sup>. Die Aldehydgruppe von 4-Formyl-benzonitril wird hierbei im ersten Reaktionsschritt mit Ethylenglykol über das Acetal geschützt und anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid in das entsprechende Amin überführt. Das so erhaltene Amin wird daraufhin nach einer Standardsynthesevorschrift mit **3** in einer Schmelze aus Imidazol zur Reaktion gebracht. Die Acetalschutzgruppe wird durch eine Behandlung des Rohprodukts mit Eisessig entfernt, und dabei das Aldehyd freigesetzt.



**Abb. 79:** Synthese von 4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1H-anthra[2,1,9-def; 6,5,10 d'e'f']diisochinolin-2yl]benzaldehyd (**61**)

### 2.4.1 Derivatisierung des Polyvinylalkohols

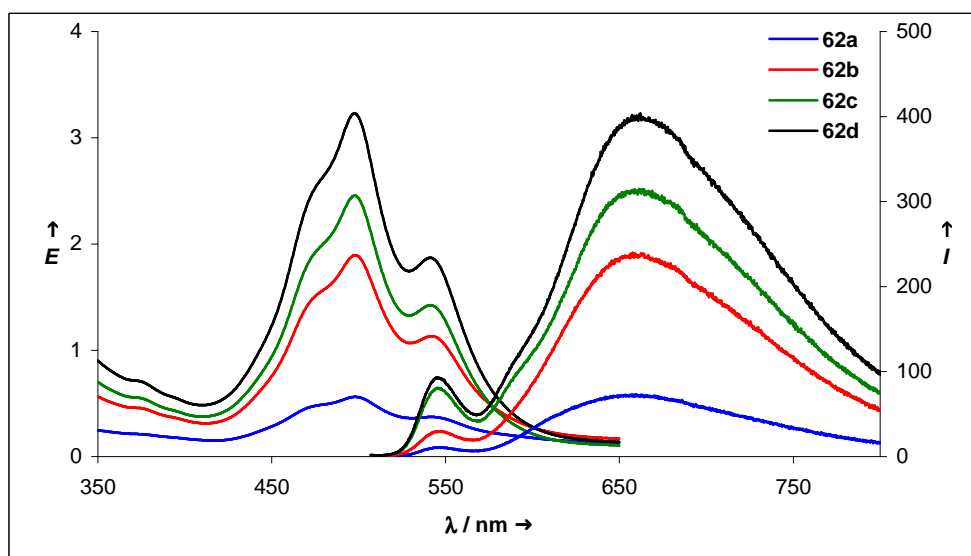
Die Derivatisierung des Polymers erfolgt in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von *Eguchi* <sup>[107]</sup>. Der Perylenfarbstoff **61** wird dabei in Dimethylsulfoxid gelöst und mit Polyvinylalkohol sowie einer Spatelspitze *para*-Toluolsulfonsäure umgesetzt. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von Aceton abgebrochen und dabei das Polymer gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird daraufhin so lange mit Aceton gewaschen, bis die Lösung farblos erscheint, wobei nicht umgesetzte Farbstoffreste von der Polymeroberfläche gewaschen werden. Man erhält einen stark fluoreszierenden, wasserlöslichen Feststoff.



**Abb. 80:** Derivatisierung des Polyvinylalkohols über eine Acetalbildung mit einem Perylenfarbstoff

Wird das so erhaltene Polymer in Wasser eingerührt, entstehen stark fluoreszierende Lösungen, die auch bei längerer Lagerung keine Abnahme der Färbung oder Fluoreszenz zeigen. Es ist also möglich, den lipophilen Perylenfarbstoff über Polyvinylalkohol in der wässrigen Phase zu stabilisieren. Im Vergleich zu den Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat können hier deutlich höhere Farbstoffkonzentrationen in der wässrigen Phase erreicht werden.

Die Synthese von **62** erfolgt nach der oben beschriebenen Synthesestrategie. Hierbei werden 50 mg des Perylenbisimids **61** mit etwa 5 g Polyvinylalkohol gemäß Abbildung 73 zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung des dabei entstehenden Niederschlags wird ein stark fluoreszierender Feststoff erhalten. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer wässrigen Lösung von **62** zeigt dabei die auch bei den cyclophananalogen Aggregaten beobachtete Schwingungsstruktur. Diese zeichnet sich vornehmlich durch eine starke Intensitätserhöhung der kurzwelligen Absorptionsbande bei 495 nm aus, sowie durch das Auftreten einer starken Fluoreszenzbande bei etwa 660 nm. Das Fluoreszenzsignal isolierter Farbstoffmoleküle ist dabei nur noch als schwache Flanke bei etwa 550 nm erkennbar.



**Abb. 81:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Verdünnungsreihe von **62** in wässriger Lösung

Die Mehrzahl der Farbstoffmoleküle bildet demnach aggregierte Strukturen aus, wobei die einzelnen Chromophore miteinander wechselwirken, wie es bereits bei den farbstoffdotierten Nanodispersionen besprochen wurde. Die Ursache hierfür ist die kovalente Bindung des Perylenfarbstoffs an die Polymerkette. Dabei werden die Farbstoffmoleküle in unmittelbare räumliche Nähe zueinander gebracht und weisen nicht die Möglichkeit auf, sich durch Diffusion zu trennen.

Im Gegensatz zu den Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat ist hier die Dispergierfähigkeit nicht von dem Auftreten der Assoziate abhängig, so dass die fluoreszierenden Lösungen beliebig verdünnt werden können, ohne dass die Verdünnung einen Einfluss auf das optische Verhalten der Farbstoffmoleküle hat. Die Fluoreszenzquantenausbeute einer wässrigen Lösung von **62** beträgt 37 % und entspricht damit etwa der Fluoreszenzquantenausbeute einer verdünnten Lösung von **70** in Chloroform. Dies deutet darauf hin, dass die Chromophore die Möglichkeit haben, sich optimal anzuordnen und miteinander in Wechselwirkung zu treten.



In einer weiteren Synthese sollte versucht werden, die Farbstoffkonzentration während der Derivatisierung des Polyvinylalkohols so gering zu halten, dass deutlich weniger Chromophore in die Polymerkette eingebaut werden und so die Bildung der Aggregate mit Cyclophan-Geometrie unterdrückt wird. Die Synthese wird dabei so wie für **62** beschrieben durchgeführt. In diesem Fall wird allerdings deutlich weniger Perylenfarbstoff eingesetzt. Es wird etwa ein Prozent der bei **62** umgesetzten Menge an Farbstoff mit einer identischen Menge an Polyvinylalkohol zur Reaktion gebracht.

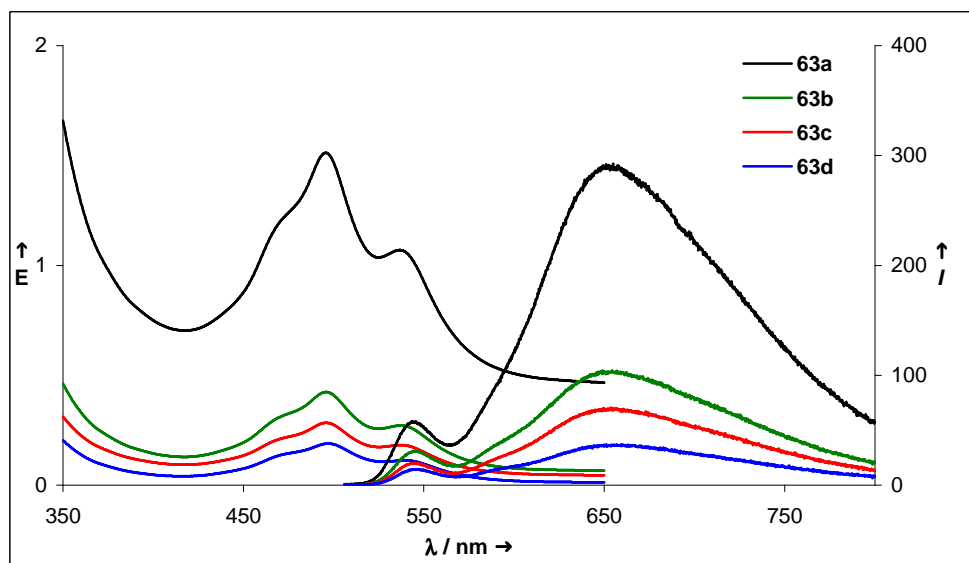


Abb. 82: Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Verdünnungsreihe von **63** in wässriger Lösung

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **63** weist überraschender Weise ebenfalls die bei den der Cyclophan-Geometrie entsprechenden Aggregaten beobachtete Schwingungsstruktur auf. Dabei kann sowohl die Intensitätserhöhung der kurzwelligen Absorptionsbande als auch das Auftreten der stark bathochrom verschobenen Fluoreszenzbande beobachtet werden. Es ist demnach nicht gelungen, die Konzentration der in die Polymerkette eingebauten Farbstoffmoleküle so weit zu verringern, dass diese weitgehend isoliert vorliegen. Vermutlich kommen sich die einzelnen Chromophore auch bei einer geringen Konzentration in der Polymerkette aufgrund des in der wässrigen Phase gebildeten Polymerknäuels räumlich so nahe, dass eine starke intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Farbstoffmolekülen auftritt.

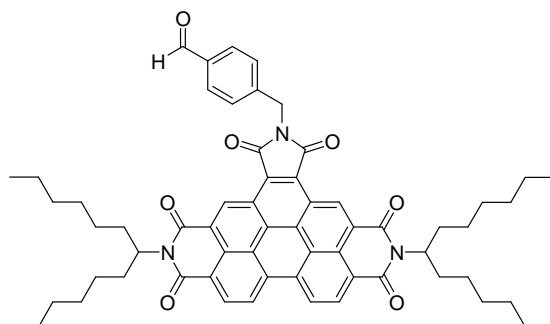
Auch hier zeigt eine Verdünnung der fluoreszierenden wässrigen Lösung keinerlei Einfluss auf das optische Verhalten der Chromophore. Im Unterschied zu einer wässrigen Lösung von **62** ist allerdings die Eigenabsorption des Polyvinylalkohols im kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich deutlich stärker ausgeprägt. Dies ist auch die Ursache für die verminderte

Fluoreszenzquantenausbeute, welche nur noch bei etwa 9 % liegt, da dieser Bereich des Absorptionsspektrums nicht zur Fluoreszenz beiträgt. Die Konzentration des eingesetzten Farbstoffs kann in diesem Zusammenhang auch nicht weiter reduziert werden, da sonst die Eigenabsorption des Polyvinylalkohls im Vergleich zu der Absorption des Farbstoffs so stark wird, dass diese vollständig überdeckt wird.

### 2.4.2 Synthese von schaltbaren Nanomaschinen

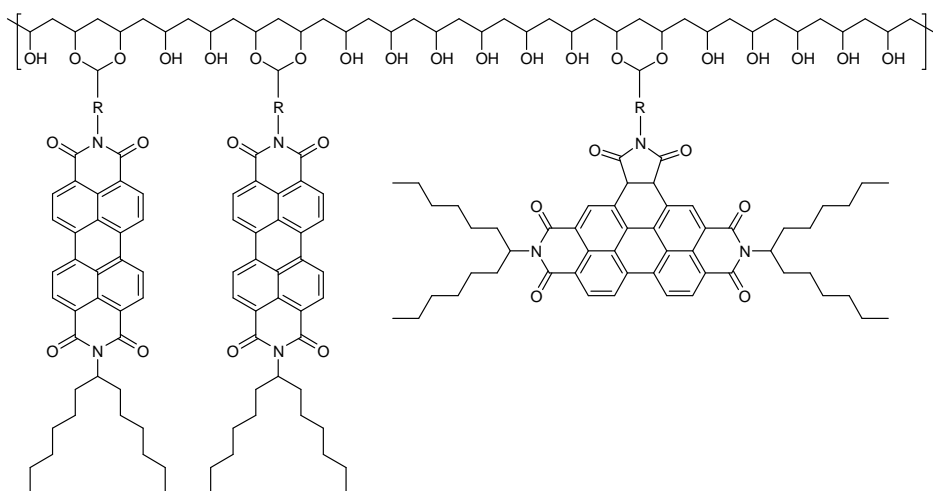
Vor dem Hintergrund, schaltbare optische Nanomaschinen zu entwerfen, soll untersucht werden, ob es möglich ist, eine gezielte Energieübertragung in den fluoreszierenden wässrigen Systemen zwischen zwei verschiedenen Chromophoren zu erreichen. Diese Form der Energieübertragung wurde erstmals von *Förster* beschrieben und ist auch als *FRET-Mechanismus* bekannt<sup>[107]</sup>. In den letzten Jahren konnte ein verstärktes Interesse an dieser Form der Energieübertragung besonders im Bereich der Biochemie sowie der allgemeinen Analytik von komplexen Strukturen verzeichnet werden<sup>[108]</sup>. Über das Auftreten und die Stärke der Energieübertragung können Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Verbindung gemacht werden, da eine Abhängigkeit von der Orientierung sowie dem Abstand zwischen den Chromophoren besteht.

Die Derivatisierung des Polyvinylalkohols wird dabei so wie für **62** beschrieben durchgeführt. In diesem Fall wird allerdings neben dem Perylenbisimid **61** eine äquivalente Menge des Perylentrisimids **64** eingesetzt.

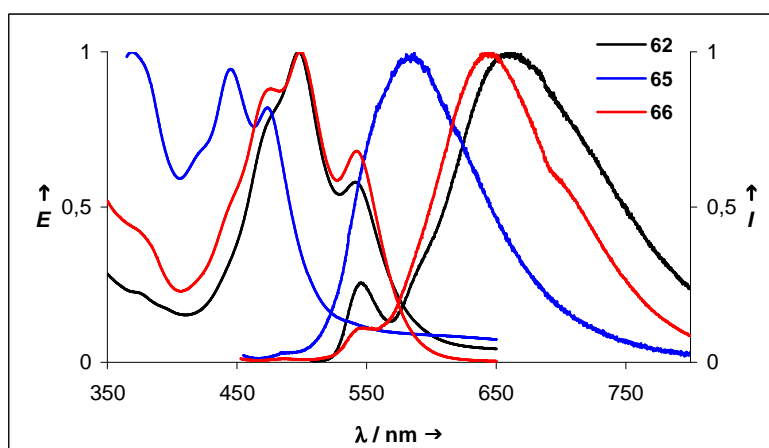


**Abb. 83:** Strukturformel des Perylentrisimids **64**

Auf diese Weise erreicht man eine Derivatisierung des Polyvinylalkohols mit zwei verschiedenen Farbstoffen, welche sich dabei aufgrund der kovalenten Bindung permanent in unmittelbarer räumlicher Nähe zueinander befinden, so dass eine Energieübertragung zwischen den einzelnen Chromophoren möglich ist. Der dabei erhaltene Polyvinylalkohol **66** weist eine mit **62** vergleichbare Löslichkeit in Wasser auf, wobei ebenfalls stark fluoreszierende Lösungen erhalten werden.

Abb. 84: Strukturausschnitt des Polyvinylalkohols **66**

Die Schwingungsstruktur des Absorptionsspektrums einer wässrigen Lösung von **66** ist wie erwartet eine Mischung der Absorptionsspektren von **62** und **65**. Das Verhältnis der bei der Derivatisierung des Polyvinylalkohols eingebauten Farbstoffe ist dabei nicht gleich. Aufgrund der veränderten Orientierung zu der Polymerkette weist der Perylenfarbstoff **65** einen deutlich größeren sterischen Anspruch auf und wird deshalb im Vergleich zu **62** seltener eingebaut. Der Vergleich einer wässrigen Lösung von **62** mit einer wässrigen Lösung von **65** bestätigt diese Vermutung. Hierbei zeigt **65** eine deutliche Abweichung zu höheren Intensitäten besonders im kurzwelligen Spektralbereich, welche durch die Eigenabsorption des Polyvinylalkohols hervorgerufen wird. Die Farbstoffkonzentration in dem Polymer ist demnach deutlich niedriger, obwohl bei der Derivatisierung jeweils 50 mg Perylenbisimid und damit ähnliche molare Mengen eingesetzt wurden.

Abb. 85: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **62**, **65** und **66** in wässriger Lösung

Das Fluoreszenzspektrum einer wässrigen Lösung von **66** weist eine starke Fluoreszenzbande bei 648 nm auf. Diese entspricht etwa dem Fluoreszenzsignal der wässrigen Lösung von **62**,

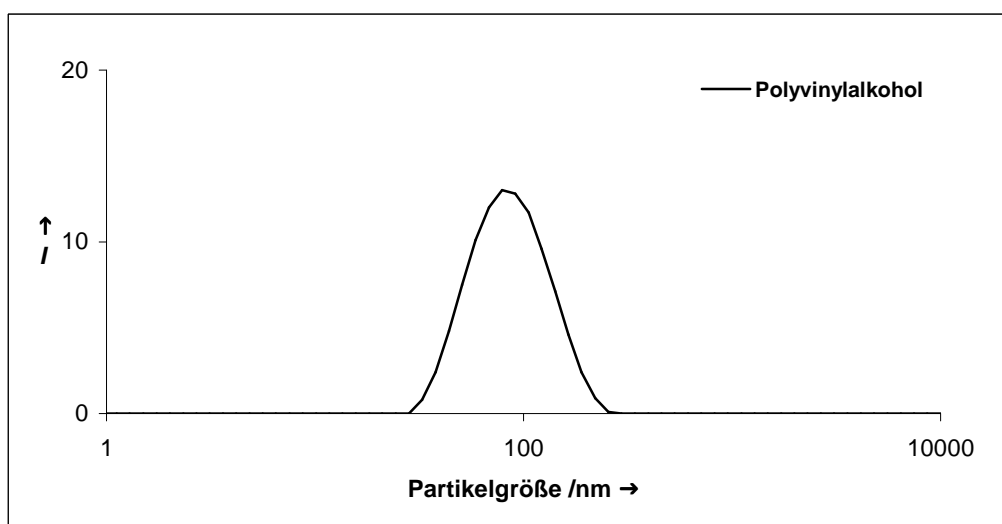
und wird wie oben erläutert durch die cyclophanartig aggregierten Chromophore hervorgerufen. Die Restfluoreszenz der isolierten Farbstoffmoleküle kann dabei der schwach ausgeprägten Flanke bei 550 nm zugeordnet werden. Allerdings wurde das in Abbildung 77 dargestellte Fluoreszenzspektrum von **66** bei einer Anregungswellenlänge von 379 nm aufgenommen. In diesem Bereich weist das Perylenbisimid **61** keine Absorptionsbande auf, so dass eine Wechselwirkung ausschließlich mit dem Perylentrissimid **64** möglich ist. Das Fluoreszenzspektrum von **66** zeigt dabei jedoch ausschließlich die Fluoreszenzbande bei 648 nm und nicht wie erwartet die bei **65** beobachtbare Fluoreszenzbande bei 589 nm.

Dies ist ein Beleg für das Auftreten einer Energieübertragung nach dem *FRET-Mechanismus*. Hierbei wird der Perylenfarbstoff **64** über seine hypsochrome Absorptionsbande angeregt und überträgt anschließend die Energie des angeregten Zustands auf den Perylenfarbstoff **61**, welcher die Energie wiederum als Fluoreszenzlicht an seine Umgebung abgibt. Ein Fluoreszenzanregungsspektrum welches bei einer Emission von 648 nm aufgenommen wurde bestätigt dieses Ergebnis, da hierbei deutlich neben den Absorptionsbanden des Perylenfarbstoffs **61** auch die für Perylenfarbstoff **64** charakteristischen Absorptionsbanden beobachtet werden konnten. Die leicht hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande von **66** im Vergleich zu **62** wird vermutlich durch Farbstoffmoleküle von **64** hervorgerufen, welche in der Polymerkette ausschließlich von artgleichen Chromophoren umgeben sind, so dass hier keine Energieübertragung nach dem *FRET-Mechanismus* möglich ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es möglich ist, lipophile Fluoreszenzfarbstoffe über die Derivatisierung eines wasserlöslichen Polymers mit diesen in der wässrigen Phase zu stabilisieren, wobei stark fluoreszierende Lösungen erhalten werden. Diese zeigen dabei nicht die bei den farbstoffdotierten Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat beobachtete Abhängigkeit des optischen Verhaltens von dem Verdünnungsgrad der Lösung. Aufgrund der räumlichen Nähe der Chromophore in der Polymerkette tritt eine starke Wechselwirkung zwischen den einzelnen Farbstoffmolekülen auf, und es kann das bei den der Cyclophan-Geometrie entsprechend aggregierten Perylenfarbstoffen beschriebene optische Verhalten beobachtet werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass es möglich ist, eine gezielte Energieübertragung in den fluoreszierenden wässrigen Systemen zwischen zwei verschiedenen Chromophoren über einen *FRET-Mechanismus* zu erreichen.

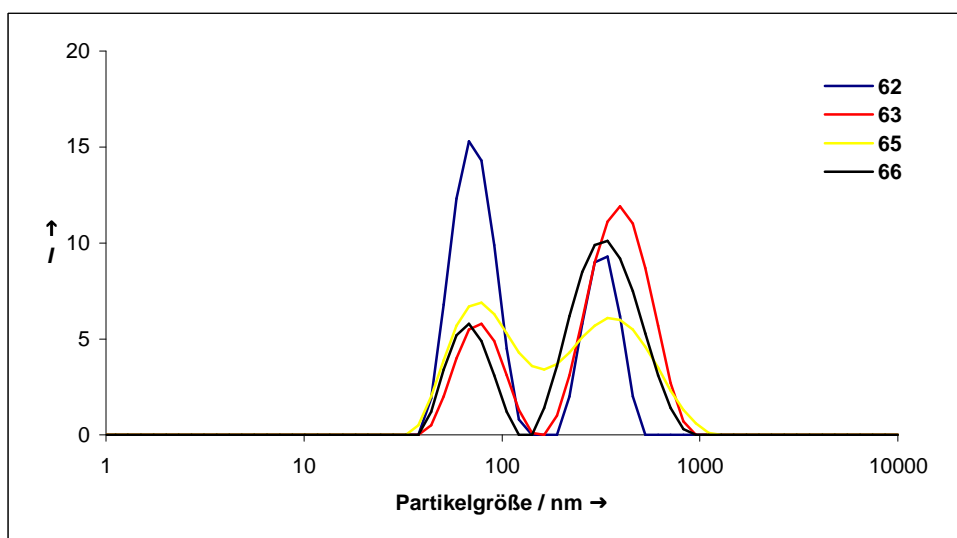
### 2.4.3 Partikelgrößenbestimmung der mit Perylenfarbstoff derivatisierten Polyvinylalkohole in wässriger Lösung

In der Literatur wurde kürzlich von Polymeren berichtet, die bei einer Verteilung in wässriger Phase durch den Einfluss von Fremdmolekülen definierte Strukturen ausbilden<sup>[109]</sup>. Dabei wurde Acrylsäure um *silicon quantum dots* (SiQD) polymerisiert. Werden diese in wässriger Lösung verteilt, entstehen stabile Nanostrukturen. Die Größe der gebildeten Strukturen kann dabei über die SiQDs gesteuert werden. Es soll nun untersucht werden, ob bei den mit Perylenfarbstoffen derivatisierten Polyvinylalkoholen ein ähnliches Verhalten beobachtet werden kann. Hierfür wird die Partikelgrößenverteilung der fluoreszierenden Lösungen mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt.



**Abb. 86:** Größenverteilung einer wässrigen Lösungen von reinem Polyvinylalkohol

Um den Einfluss des Farbstoffs auf die Größe der in dem hydrophilen Medium gebildeten Strukturen besser interpretieren zu können, wird der Polyvinylalkohol zunächst ohne vorherige Derivatisierung in der wässrigen Phase gelöst und die Größenverteilung der dabei gebildeten Partikel mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Es stellt sich heraus, dass dabei ebenfalls Strukturen mit definierter Größe entstehen. Das aus dem Polyvinylalkohol gebildete Molekülkolloid zeigt ein Intensitätsmaximum bei etwa 80 nm mit einer relativ schmalen Verteilung. Es werden also ebenfalls Strukturen im Nanometerbereich gebildet.



**Abb. 87:** Größenverteilung der wässrigen Lösungen von den derivatisierten Polyvinylalkoholen

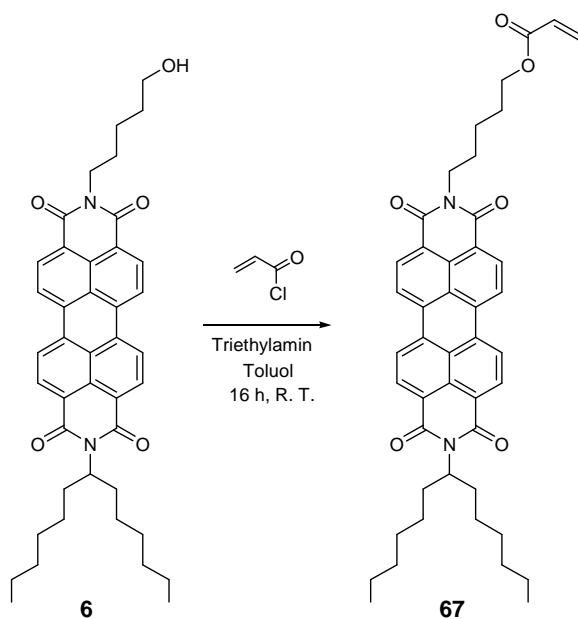
Die Größenverteilungen der fluoreszierenden Lösungen zeigen allesamt zwei relative Intensitätsmaxima bei etwa 70 nm und etwa 350 nm. Bei den Partikeln mit etwa 70 nm Größe handelt es sich um reinen Polyvinylalkohol, welcher als statistisches Polymerknäuel in der wässrigen Phase vorliegt. Die Partikel mit einer Größe von etwa 350 nm stellen dabei den mit Perylenbisimid derivatisierten Polyvinylalkohol dar, wobei sich die Polymerkette um die Farbstoffmoleküle legt und so die lipophilen Chromophore in der wässrigen Phase stabilisiert. Ein weiteres Indiz für diese Zuordnung der Signale liefert der Vergleich von **62** mit **63**. Hierbei zeigt sich, dass bei einer Derivatisierung des Polyvinylalkohols mit geringen Farbstoffmengen das Signal bei etwa 70 nm deutlich stärker ausgeprägt ist, da hier nur eine kleine Anzahl der Polymerketten von dem Perylenbisimid angegriffen wird.

Die Untersuchung der fluoreszierenden Lösungen mittels dynamischer Lichtstreuung zeigt, dass bei einer Verteilung der fluoreszierenden Polymere in wässriger Phase ebenfalls Strukturen im Nanometerbereich gebildet werden. Die gemessene Größenverteilung der Partikel entspricht dabei etwa den farbstoffdotierten Assoziationskolloiden aus Natriumdodecylsulfat. Das Auftreten dieser lipophilen Mikrostrukturen ist hierbei allerdings nicht, wie bei den Nanodispersionen beobachtet, von der Verdünnung der Lösung abhängig.

## 2.5 Synthese eines wasserlöslichen Copolymers aus Acrylsäure und einem Perylenbisimid mit terminaler Doppelbindung

Im Rahmen der Entwicklung neuartiger Konzepte, um die lipophilen Perylenfarbstoffe in wässriger Phase zu stabilisieren, soll in Anlehnung an die in Abschnitt 2.4 beschriebene Systematik ein stark fluoreszierendes, wasserlösliches Copolymer synthetisiert werden. Hierbei soll der Farbstoff allerdings nicht wie bei der Derivatisierung des Polyvinylalkohols gezeigt in die Peripherie der Polymerkette eingebracht werden, sondern in diese selbst über eine Copolymerisationsreaktion direkt integriert werden. Dabei sollte eine bessere Kontrolle der Wechselwirkung zwischen einzelnen Farbstoffmolekülen möglich sein.

Für die Synthese des Copolymers wird ein Perylenmonomer benötigt, das eine Polymerisationsreaktion eingehen kann. In diesem Zusammenhang haben sich einfach substituierte, elektronenarme Doppelbindungen als besonders effizient erwiesen. Diese können den bei der Reaktion auftretenden Ladungsüberschuss stabilisieren und sind dabei sterisch nicht abgeschirmt. Die Darstellung des Perylenmonomers erfolgt nach einer im Arbeitskreis entwickelten Synthesevorschrift<sup>[110]</sup>. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird hierbei das Perylenbisimid **6** mit Acrylsäurechlorid in Toluol umgesetzt, wobei nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der polymerisierbare Perylenfarbstoff **67** erhalten wird.

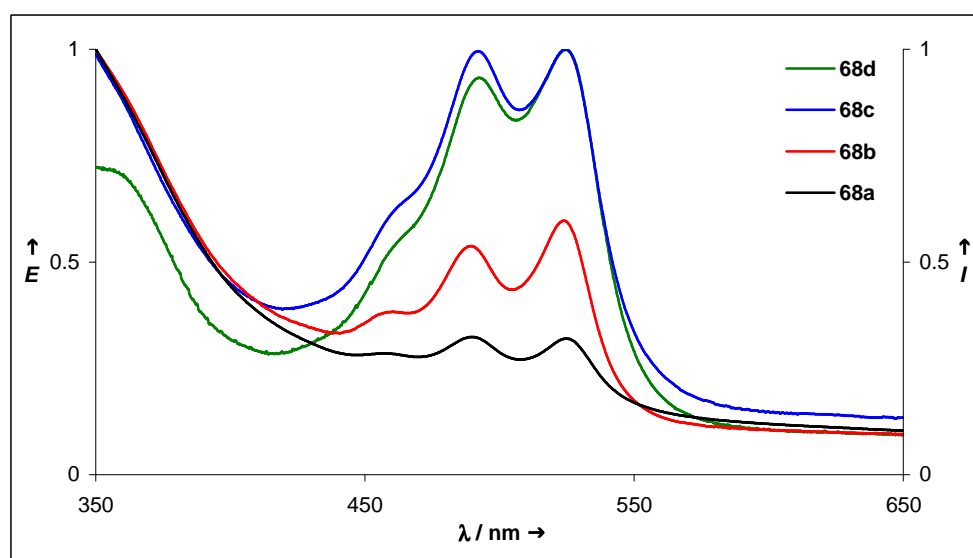


**Abb. 88:** Synthese von Acrylsäure-5-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]pentylester (**67**)



Aufgrund der mäßigen Löslichkeit des Perylenbisimids **67** in Acrylsäure erfolgt die Synthese des Copolymers in einer Lösung aus Toluol und Chloroform. Dabei wird **67** in dem Gemisch so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit frisch destillierter Acrylsäure und AIBN versetzt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin zunächst 3 Stunden bei 70°C vorpolymerisiert und anschließend 3 Tage bei 50°C auspolymerisiert. Das dabei erhaltene Copolymer wird in Tetrahydrofuran gelöst und durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Der nicht umgesetzte Farbstoff bleibt in Lösung und kann abdekantiert werden. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint und alle nicht umgesetzten Farbstoffreste von der Polymeroberfläche gewaschen wurden. Das so erhaltene fluoreszierende Copolymer weist allerdings nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf. Es wird deshalb mit Kaliumhydroxid behandelt, wobei die Carbonsäuregruppen in das entsprechende Carboxylat überführt werden. Hierbei wird ein Gel aus dem entsprechenden Kaliumsalz gebildet, welches eine hervorragende Wasserlöslichkeit aufweist.

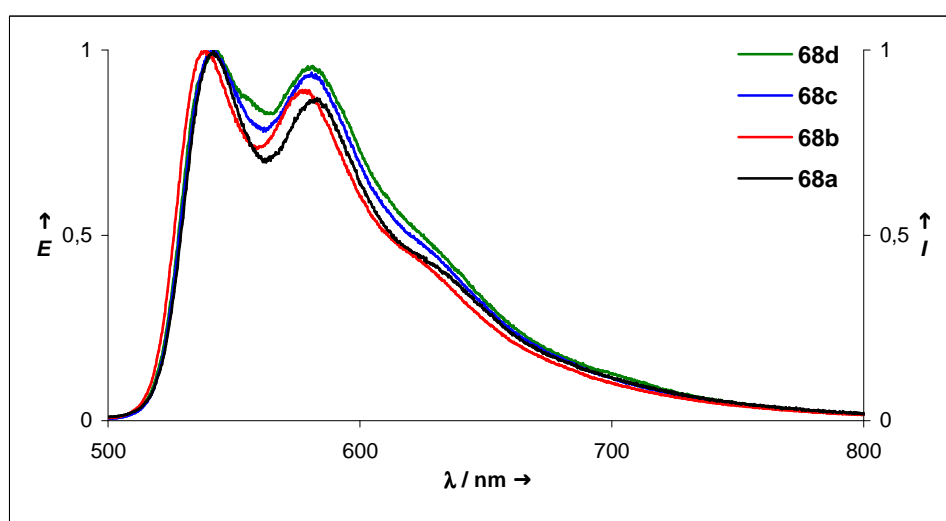
In einer Versuchsreihe soll der Einfluss der AIBN-Konzentration auf die Synthese des Copolymers genauer untersucht werden. In diesem Zusammenhang wird das Verhältnis von Lösemittel, Acrylsäure und Farbstoff konstant gehalten, während die AIBN-Konzentration variiert. Diese beträgt bei der Synthese von **68a** noch 100 mg und wird dann sukzessive verringert, so dass bei **68e** nur noch 5 mg zu dem Reaktionsgemisch aus 7 mg Farbstoff und 20 mL Lösemittel gegeben werden.



**Abb. 89:** Absorptionsspektren der Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der AIBN-Konzentration auf die Synthese der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere

Die Absorptionsspektren von **68a** bis **68e** weisen die für Perylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur auf. Allerdings können deutliche Abweichungen der relativen Intensitäten der verschiedenen Absorptionsspektren beobachtet werden. Es stellt sich heraus, dass Copolymere, deren Synthese mit hohen AIBN-Konzentrationen durchgeführt wurde, eine starke Abweichung zu höheren  $E$ -Werten besonders im kurzwelligen Spektralbereich aufweisen. Diese Abweichung entspricht der Absorption eines Acrylsäurepolymers und wird durch die Bereiche des Copolymers hervorgerufen, welche hohe Konzentrationen an Acrylsäure aufweisen. Dabei wird die Schwingungsstruktur der Perylenfarbstoffe von der Eigenabsorption des Polymers stark überlagert. Demnach werden bei Synthesen mit großen Anteilen an AIBN deutlich weniger Farbstoffmoleküle in die Polymerkette eingebaut. Die Ursache hierfür ist die größere Geschwindigkeitskonstante bei der Polymerisation von Acrylsäuremonomeren im Vergleich zu den Perylenmonomeren. Aufgrund kürzerer Reaktionszeiten werden demnach verhältnismäßig wenige Farbstoffmoleküle umgesetzt. Mit steigender Farbstoffkonzentration in dem Copolymer kann ein Anstieg der Absorptionsbande bei 489 nm beobachtet werden. Dieser ist wie bereits erläutert ein Indiz für das Auftreten von aggregierten Farbstoffstrukturen.

Die Fluoreszenzspektren der Copolymere hingegen entsprechen weitgehend denen isolierter Farbstoffmoleküle in verdünnten Lösungen aus Chloroform. Die für das Auftreten von cyclophananalog aggregierten Perylenstrukturen charakteristische Fluoreszenzbande bei etwa 640 nm ist nicht zu sehen. Es kommt lediglich zu einem leichten Anstieg der Fluoreszenzbande bei 582 nm, welcher auf eine erhöhte Farbstoffkonzentration hinweist.



**Abb. 90:** Fluoreszenzspektren der Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der AIBN-Konzentration auf die Synthese der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere

Die Fluoreszenzquantenausbeute der wässrigen Lösungen ist dabei ebenfalls von der Konzentration der Farbstoffmoleküle in dem Copolymer abhängig. Während die Fluoreszenzquantenausbeute einer wässrigen Lösung von **68a** bei etwa 40 % liegt, nimmt diese mit steigender Farbstoffkonzentration stetig zu und weist bei **68e** schon etwa 60 % auf. Die Ursache hierfür ist die geringere Überlagerung der Perylschwingungsstruktur von der Eigenabsorption des Polymers, welche nicht zu der Fluoreszenz beiträgt. Die bei der Synthese eingesetzte Menge an Radikalstarter hat außerdem einen starken Einfluss auf das Molekulargewicht der gebildeten Copolymere. Große Anteile an AIBN führen dabei zu deutlich niedrigeren Molekulargewichten.

In einer weiteren Versuchsreihe soll der Einfluss der Farbstoffkonzentration auf die Synthese des Copolymers genauer untersucht werden. Hierbei wird das Verhältnis von Acrylsäure und AIBN konstant gehalten, während die Farbstoffkonzentration variiert. Diese beträgt bei der Synthese von **69a** 70 mg und wird dann bei der Synthese von **69b** auf 1 mg des polymerisierbaren Perylenfarbstoffs **67** in dem Reaktionsgemisch aus 10 g Acrylsäure und 3 mg AIBN in 20 mL Lösemittel verringert.

Die Absorptionsspektren wässriger Lösungen der dabei erhaltenen Copolymere weisen deutliche Unterschiede im direkten Vergleich miteinander auf. Die größere lokale Farbstoffkonzentration in der Polymerkette führt zu einer Erhöhung der kurzwelligen Absorptionsbande. Die Ursache ist vermutlich eine Aggregation der Farbstoffmoleküle. Außerdem ist die Eigenabsorption der acrylsäurehaltigen Bereiche des Copolymers besonders im kurzwelligen Spektralbereich deutlich schwächer ausgeprägt, und überdeckt die Absorption der Perylenchromophore nur in geringem Maße.

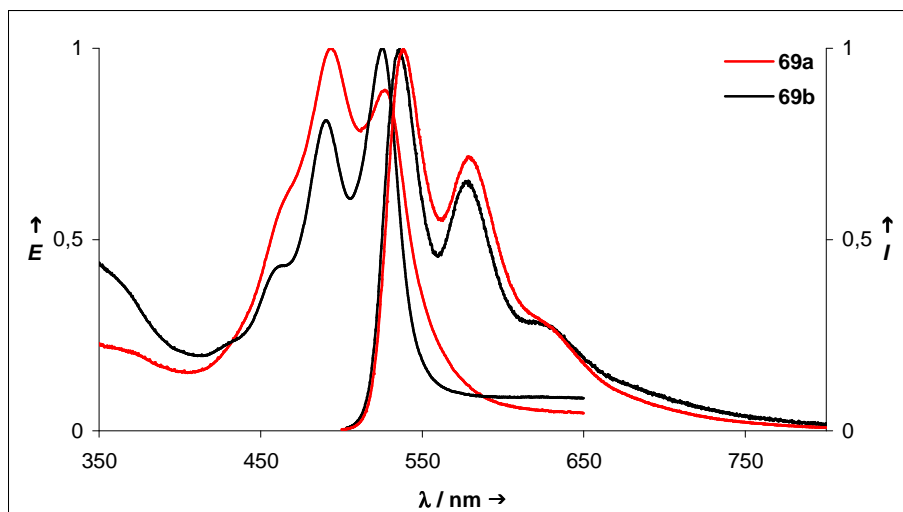


Abb. 91: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **69a** und **69b** in wässriger Lösung

Die Fluoreszenzspektren zeigen allerdings nur geringe Unterschiede im Vergleich zu einer verdünnten Lösung des Perylenfarbstoffs **67** in Chloroform. Die Perylenfarbstoffe in der Polymerkette haben bei einer Aggregation nicht die Möglichkeit, sich optimal zueinander anzuordnen, so dass cyclophananalogue Strukturen gebildet werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute der wässrigen Lösungen beträgt bei **69a** 77 % und bei **69b** 24 %. Die Aggregation der Farbstoffmoleküle führt zu einer Fluoreszenzlöschung, welche mit steigender Farbstoffkonzentration stärker ausgeprägt ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es möglich ist, über die Synthese von wasserlöslichen Copolymeren Perylenfarbstoffe in hochpolaren Medien zu stabilisieren, so dass stark fluoreszierende wässrige Lösungen erhalten werden, welche auch bei Lagerung keine Abnahme der Färbung und Fluoreszenz zeigen. Die Bildung der cyclophananalogen Aggregate, welche bei der Synthese von farbstoffdotierten Nanomizellen sowie der Derivatisierung des Polyvinylalkohols beobachtet werden konnten, wird hier erfolgreich unterdrückt. Es ist außerdem möglich, die Farbstoffkonzentration in dem Copolymer sowie das Molekulargewicht über die bei der Synthese eingesetzte Menge an AIBN zu steuern. Das Molekulargewicht der verschiedenen Copolymere wird dabei über eine Messung mittels *Gel Permeations Chromatographie* (GPC) bestimmt. Bei der Verteilung des Copolymers in wässriger Phase werden stark fluoreszierende, klare Lösungen erhalten. Die Verdünnung dieser Lösungen führt auch bei größeren Mengen Wasser zu keiner Veränderung des Absorptions- und Fluoreszenzverhaltens der Farbstoffmoleküle.

Die dabei erhaltenen wässrigen Lösungen werden ebenfalls auf das Auftreten von definierten Mikrostrukturen, so wie sie bei den farbstoffdotierten Assoziationskolloiden und den Molekülkolloiden der mit Perylenfarbstoff derivatisierten Polyvinylalkohole beobachtet werden konnten, mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht.

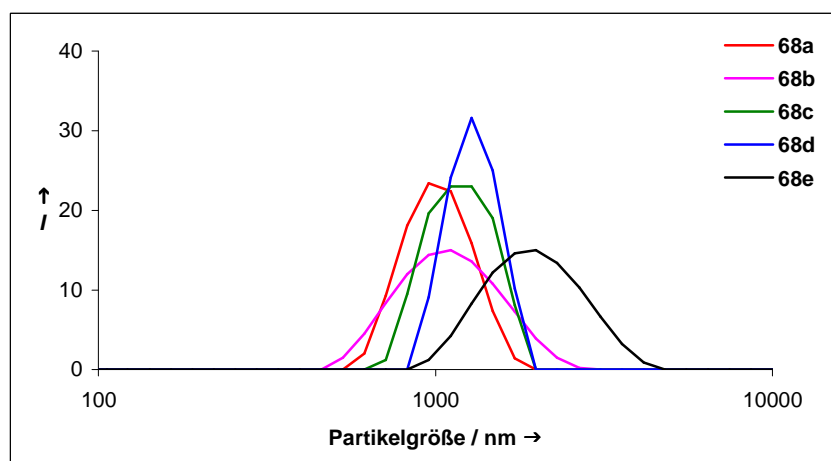


Abb. 92: Größenverteilung der Perylen-Acrylsäure-Copolymere **68a** bis **68e**

Bei der Bestimmung der Partikelgrößen zeigt sich, dass die gebildeten Strukturen deutlich größer sind als die bei den farbstoffdotierten Assoziationskolloiden oder den mit Perylenfarbstoff derivatisierten Polyvinylalkohole beobachteten. Das Intensitätsmaximum der Größenverteilung liegt bei **68a** bei 1040 nm und steigt dann mit sinkender AIBN-Konzentration stetig an, so dass es bei **68e** bereits bei 2040 nm liegt. Die Ursache ist das größere Molekulargewicht der erhaltenen Copolymere. Wie oben erläutert entstehen bei einer Synthese mit geringen Mengen an Radikalstarter deutlich längere Polymerketten, was die Ursache für die höheren Molekulargewichte darstellt. Bei einer Verteilung der Copolymere in wässriger Lösung werden dabei Strukturen gebildet, welche im Mikrometerbereich liegen.

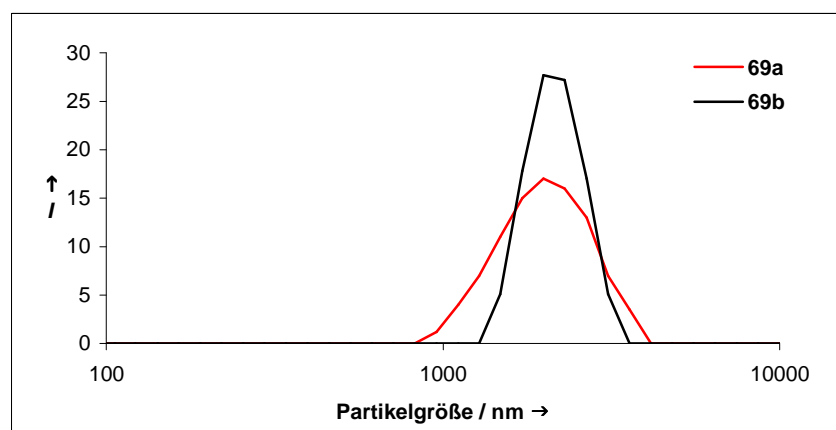


Abb. 93: Größenverteilung der Perylen-Acrylsäure Copolymere von **69a** und **69b**

Die beobachtete Partikelgröße der wässrigen Lösungen **69a** und **69b** liegt bei etwa 2200 nm. Sie ist damit etwas höher als die bei **68e**. Die Ursache ist die kleinere bei der Synthese eingesetzte Menge an Radikalstarter.

### 3 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Untersuchung verschiedener Systeme, die es ermöglichen, Perylenfarbstoffe in hochpolaren Medien zur Anwendung zu bringen. Dabei sollten insbesondere solche Systeme entwickelt werden, welche universell auf die Substanzklasse der Perylenfarbstoffe anwendbar sind. In diesem Zusammenhang wurde besonderes Augenmerk auf die Größe der dabei entstandenen Strukturen gelegt, wobei diese sich nach Möglichkeit in Nanometer-Dimensionen bewegen sollten. Außerdem wurde versucht, das Verhalten der Farbstoffe über Substituenten in der Peripherie der Chromophore gezielt zu steuern, und verschiedene Farbstoffmoleküle zu einer gerichteten Wechselwirkung untereinander sowie mit dem polaren Medium zu bewegen. Die dabei untersuchten Farbstoffe sollten das gesamte sichtbare Spektrum umfassen. Die dabei erzielten Ergebnisse sind wie folgt.

- Synthese von unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit polaren oder stark polarisierbaren Resten in der Peripherie des Chromophors

Es ist gelungen, einige neuartige Perylenfarbstoffe zu synthetisieren, welche einerseits einen aliphatischen und andererseits einen polaren oder stark polarisierbaren Substituenten tragen. Der aliphatische Substituent hat dabei einen förderlichen Einfluss auf das Lösungsverhalten der Farbstoffe in lipophilen Medien. Der polare oder polarisierbare Rest soll im Gegensatz dazu eine Wechselwirkung mit der polaren Phase ermöglichen. In diesem Zusammenhang wurden neben Perylenfarbstoffen mit Hydroxylgruppen, terminalen Mehrfachbindungen, Aldehydgruppen, Estergruppen, Amidgruppen, sowie Harnstoffgruppen und verschiedener Derivate dieser auch Verbindungen mit Carbamidin, Morpholin oder salzartigen Pyridiniumsubstituenten untersucht.

- Derivatisierung der unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe

Vor dem Hintergrund, eine große Vielfalt an vergleichbaren, unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden für die Untersuchung des Einflusses auf das Dispergierverhalten und die Eigenschaften in polaren Medien heranziehen zu können, wurde versucht, die synthetisierten Farbstoffe mit weiteren polaren oder

polarisierbaren Substituenten zu derivatisieren. In diesem Zusammenhang wurde der Perylenfarbstoff **17**, welcher eine terminale Alkingruppe aufweist, sowie der Perylenfarbstoff **33**, welcher eine Azidgruppe trägt, über eine kupferkatalysierte 1,3-Dipolare Cycloaddition mit Aziden beziehungsweise Alkinen umgesetzt. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die dabei entstandenen Perylenfarbstoffe aufgrund der bei der Reaktion gebildeten polaren Triazolgruppe, sowie des polaren oder polarisierbaren Substituentens, meist nur eine geringe Löslichkeit in den für eine Verteilung in der wässrigen Phase benötigten Tensiden zeigen, und eine starke Aggregationstendenz aufweisen. Es wurde außerdem versucht, den Perylenfarbstoff **39**, welcher zu einer nucleophilen Substitutionsreaktion befähigt ist, mit polaren oder polarisierbaren Nucleophilen zu derivatisieren. Hierbei konnte der Perylenfarbstoff **43** synthetisiert werden.

- Synthese von Perylenfarbstoffen mit langwellig verschobener Absorption und Fluoreszenz

Es ist gelungen, neuartige Perylenfarbstoffe mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz zu synthetisieren. Die Verschiebung in den langwelligen Spektralbereich wurde dabei, so wie bei Perylenfarbstoff **47** ersichtlich, durch eine Veränderung der Eigenschaften des Akzeptors erreicht. In diesem Zusammenhang wurde eine hydrolyseempfindliche Ketimingruppe eingeführt, welche über einen aromatischen Heterocyclus an der Peripherie des Chromophors stabilisiert ist. Die ausgelagerte Carbonylgruppe konnte, wie bei dem Perylenfarbstoff **48** gezeigt, auch durch eine Thiocarbonylgruppe ersetzt werden, ohne die optischen Eigenschaften des Farbstoffs zu beeinflussen.

Es ist außerdem gelungen, die Amingruppe des Triazolionrings über eine nucleophile Substitutionsreaktion zu derivatisieren, wobei der Perylenfarbstoff **51** synthetisiert werden konnte, welcher im Vergleich zu **48** eine stark verbesserte Löslichkeit in lipophilen Medien aufweist.

Die Thiocarbonylverbindungen **48** konnten außerdem erfolgreich über eine 1,3-Dipolare Cycloaddition mit Diazomethanverbindungen derivatisiert werden. In diesem Zusammenhang wurden aufgrund des sterischen Anspruchs der Farbstoffe nicht die aus der Literatur bekannten *Schönberg-Produkte* gebildet, sondern ausschließlich die spirocyclischen Thiirane **52** und **53**.

- Verteilung der Perylenfarbstoffe in wässriger Phase unter Zuhilfenahme von verschiedenen oberflächenaktiven Substanzen

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die weitgehend lipophilen Perylenfarbstoffe mit geeigneten Tensiden in die wässrige Phase einzubringen und bis auf Nanometer-Dimensionen zu verteilen. Dabei wurden stark fluoreszierende Lösungen erhalten, welche auch bei Lagerung keine Abnahme der Färbung oder Fluoreszenz zeigen. Es wurden verschiedene Dispergiermittel untersucht, wobei die besten Ergebnisse mit Natriumdodecylsulfat erzielt wurden, da hier auch unsymmetrisch substituierte Farbstoffe mit stark polaren Substituenten wie das Perylenbisimid **6** eine ausreichende Löslichkeit aufweisen. Die Farbstoffmoleküle werden hierbei in die lipophilen, aus Dispergiermittel gebildeten Mikrostrukturen eingelagert.

Es ist gelungen, die Orientierung der Chromophore in den farbstoffdotierten Nanomizellen so einzustellen, dass cyclophananalogue Aggregate gebildet werden. Das Auftreten dieser Aggregate konnte dabei über die Konzentration der Farbstoffmoleküle, sowie die polaren oder stark polarisierbaren Substituenten gesteuert werden. Außerdem ist es gelungen, die Position der Perylenbisimide in den Mizellen über die Substituenten zu steuern, so dass diese am Rand der lipophilen Mikrostruktur stabilisiert werden. Es hat sich hierbei gezeigt, dass Perylenfarbstoffe mit Harnstoffgruppen, welche über einen lipophilen *Spacer* an den Chromophor gebunden werden, besonders geeignet sind. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit **25** erzielt.

Die Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle untereinander sowie mit der wässrigen Phase wurde dabei über die Solvatochromie der Chromophore erfasst. In diesem Zusammenhang wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten der wässrigen Lösungen ausgewertet. Es hat sich gezeigt, dass die optischen Eigenschaften dieser Systeme stark von dem Verdünnungsgrad der wässrigen Lösungen abhängig sind. Die Ursache hierfür ist der dynamische Prozess bei der Mizellbildung. Die lipophilen Mikrostrukturen werden dabei erst ab einer gewissen Tensidkonzentration gebildet.



- Derivatisierung eines Polyvinylalkohols mit Perylenfarbstoffen in einer polymeranalogen Reaktion

Es ist gelungen, ein alternatives Konzept zu entwickeln, welches ebenfalls dazu in der Lage ist, lipophile Perylenfarbstoffe in der wässrigen Phase zu stabilisieren. Es weist dabei, im Gegensatz zu den oben beschriebenen Nanodispersionen, nur eine sehr geringe Abhängigkeit von dem Verdünnungsgrad der Lösung auf. Hierbei wurde ein wasserlöslicher Polyvinylalkohol mit Perylenfarbstoffen, die Aldehydgruppen aufweisen, in einer polymeranalogen Reaktion unter der Ausbildung von Acetalen derivatisiert. Das so erhaltene Polymer weist eine hervorragende Wasserlöslichkeit auf, und es entstehen bei einer Verteilung in wässriger Phase stark fluoreszierende Lösungen. In diesem Zusammenhang wurde der Perylenfarbstoff **61** sowie das in der Absorption und Fluoreszenz hypsochrom verschobene Benzoperylen-trisimid **64** untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die in der wässrigen Phase gebildeten Strukturen ebenfalls Nanometer-Dimensionen aufweisen.

Es ist außerdem gelungen, den Polyvinylalkohol so zu derivatisieren, dass das Perylenbisimid **61** sowie das Benzoperylen-trisimid **64** gemeinsam in der Polymerkette vorliegen und dabei nur einen geringen räumlichen Abstand zueinander aufweisen. In diesem Fall konnte eine Energieübertragung nach dem von *Förster* beschriebenen *FRET*-Mechanismus beobachtet werden, wobei die Energie bei einer hypsochromen Anregung von **64** fast vollständig auf den Perylenfarbstoff **61** übertragen wird und dabei die bathochrom verschobene Fluoreszenz des Perylenbisimids detektiert werden kann.

- Synthese eines Perylen-Acrylsäure-Copolymers

Es ist gelungen, den Perylenfarbstoff direkt in die Polymerkette in Form eines Copolymers einzubauen. Hierbei wurde der Perylenfarbstoff **67** synthetisiert und anschließend mit Acrylsäure polymerisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Länge der gebildeten Polymerkette über die Konzentration des Radikalstarters gesteuert werden kann. Bei der Synthese mit geringen Mengen an Radikalstarter wurden stark gefärbte Polymere erhalten. Die so erhaltenen Polymere zeigten nach der Behandlung mit Kaliumhydroxid eine hervorragende Wasserlöslichkeit. Bei einer Verteilung in der polaren Phase wurden Strukturen im Mikrometerbereich gebildet. Es ist hierbei gelungen, die Bildung cyclophananaloger Aggregate zu unterdrücken.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Arbeitstechnik

Soweit nötig wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet. Versuche werden dabei unter Verwendung von *Schlenktechnik* an einer Feinvakuumanlage durchgeführt. Der Arbeitsdruck der verwendeten zweistufigen Drehschieberpumpe RZ-5 der Firma Vaccubrand beträgt hierbei mindestens  $1 \times 10^{-3}$  mbar. Die Glasgeräte werden im Feinvakuum mit einem Heißluftgebläse bei 650°C ausgeheizt und anschließend mit Inertgas befüllt. Als Inertgase werden Stickstoff der Reinheit 5.0 oder Argon der Reinheit 4.8 verwendet. Lösungsmittel werden unter reduziertem Druck an einem Rotationsverdampfer der Firma Heidolph oder Büchi im Membranpumpen-Vakuum bei mindestens 1 mbar entfernt. Die Einwaage der verwendeten Substanzen erfolgt an einer Analysewaage *PG503* der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  mg. Ferner stehen eine Feinwaage mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  mg sowie eine Ultra-Mikro-Waage mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.0002$  mg für quantitative UV/Vis-Spektren zur Verfügung.

## 4.2 Trennverfahren

### Dünnschichtchromatographie

Die Reaktionskontrolle sowie die analytische Auftrennung von Substanzgemischen wird standardmäßig mit DC-Aluminiumfolien (*Kieselgel 60 F<sub>254</sub>*) der Firma Merck und DC-Aluminiumfolien (*Alugramm<sup>®</sup> Alox N/UV<sub>254</sub>*) der Firma Macherey & Nagel durchgeführt.

### Säulenchromatographie

Zur präparativen Auftrennung von Substanzgemischen werden Glassäulen verschiedener Größe eingesetzt. Die Größe der eingesetzten Glassäule ist dabei von der Menge und Löslichkeit des zu trennenden Substanzgemisches abhängig. Eine D2-Glasfritte oder D3-Keramikfritte vor dem Auslass der Säule dient zum Filtrieren des Eluats. Als stationäre Phase wird Geduran Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.063 - 0.200 mm oder 0.040 - 0.063 mm der Firma Merck und basisches Aluminiumoxid der Firma Machery & Nagel verwendet.

### Mitteldruckchromatographie

Für schwer trennbare Substanzgemische wird eine *Sepacore* Mitteldruckchromatographie-Anlage der Firma Büchi verwendet. Die Anlage besteht aus einem *Büchi Pump-Module C-605*, einem *Büchi Pump-Manager C-615* und einem *Büchi Fraktion-Collector C-660*. Die Anlage kann mit einer Flussrate von 2.5 - 250 mL min<sup>-1</sup> bei einem Druck von 0 - 50 bar betrieben werden. Die Detektion der einzelnen Fraktionen erfolgt mit einem *WellChrom Spektralphotometer K-2500* der Firma Knauer in einem Wellenlängenbereich zwischen 400 und 600 nm. Die Datenaufzeichnung erfolgt mit einem *Linseis L 120S* 1-Kanal-y-t-Schreiber. Die Application der Probe erfolgt über ein 6-Wege-Ventil, wobei wahlweise eine Probenschleife (1 – 20 mL) oder eine Druckluft-betriebene Probenkammer (5 - 100 mL) eingesetzt werden kann. Abhängig von Menge und Löslichkeit der Probe werden beschichtete Drucksäulen mit verschiedenen Größen eingesetzt. Als stationäre Phase wird Geduran Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.040 - 0.063 mm der Firma Merck verwendet.

### **Gelpermeationschromatographie**

Molekulargewichte werden mit einem *PL-GPC50* der Firma Polymer Laboratories mit Autosampler bestimmt. Das System wird mit drei Säulen *PLgel 10 $\mu$ m MIXED-B* mit einer Gesamtlänge von 900 mm ( $3 \times 300$  mm) betrieben. Die Detektion der Retentionszeit erfolgt mit einem Differential-Refraktometer (RI-Detektor) und einem Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 459 nm bei Perylenfarbstoffen. Als mobile Phase wird Tetrahydrofuran stabilisiert mit 250 ppm 4-Hydroxy-3,5-di-tertbutyltoluol verwendet. Für eine Messung wird das System auf 40°C temperiert und eine Flussrate von 2 mL min<sup>-1</sup> eingestellt. Die Kalibration erfolgt mit engverteilten Polystyrol-Standards der Firma Polymer Laboratories.

## 4.3 Optische Spektroskopie

### Probenvorbereitung

Die Einwaage von optischen Messlösungen erfolgt an einer Ultramikrowaage *UM3* der Firma Mettler mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.0002$  mg. Es werden *Uvasol*<sup>®</sup>-Lösemittel der Firma Merk eingesetzt. Optische Messungen werden in Präzisionsküvetten aus Quarz der Firma Hellma durchgeführt.

Absorptionsmessungen von Festkörpern werden mit einer Ulbrichtkugel aus *Spectralon* mit einem Innendurchmesser von 100 mm aufgenommen, die auf dem Wechselschlitten eines *Cary 5000* (Varian) montiert werden kann. Die Festkörperprobe wird dabei auf einem Glas-Objektträger mit einem farblosen Klebefilm fixiert und an dem Probenfenster der Ulbrichtkugel befestigt.

Fluoreszenzmessungen von Festkörpern werden mit einem Festprobenhalter der Firma Varian aufgenommen. Die Festkörperprobe wird dabei auf einem Glas-Objektträger mit einem farblosen Klebefilm fixiert, an dem Festprobenhalter befestigt, und in einem Winkel von 45° aufgenommen.

### UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren werden mit einem *Cary 5000* der Firma Varian oder einem *Omega 20* der Firma Bruins Instruments aufgenommen. Die Proben können mit einem *Cary PCB 150 Water Peltier System* der Firma Varian thermostatisiert werden. Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgt mittels der Programme *Bruins Omegadat-10 V3.34* sowie *Varian Cary WinUV 3.0*. Angegeben werden die Wellenlänge der Absorptionsmaxima in nm, die Absorption und das Lösungsmittel.

Parameter <i>Cary 5000</i> :	Messungen von 200 bis 2200 nm, Datenpunkt Abstand 0.20 nm, Spaltbreite (UV/Vis) 0.20 mm, Integrationszeit 0.10 s, Datenpunktaufnahme 120 nm min <sup>-1</sup> .
------------------------------	---

Parameter <i>Omega 20</i> :	Messungen von 350 bis 750 nm, Datenpunkt Abstand 0.20 nm, Spaltbreite (UV) 0.35 mm, Spaltbreite (Vis) 0.20 mm, Kumulation 5.
-----------------------------	--

## Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren werden mit einem *Cary Eclipse* der Firma Varian oder einem *FS 3000* der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgt mittels der Programme *Cary Eclipse 1.1* und *FL WinLab 3.0*. Angegeben werden die Wellenlänge der Emissionsmaxima in nm, die Absorption und das Lösungsmittel.

Parameter <i>FS 3000</i> :	Anregungsspalt 5.00 nm, Detektionsspalt 5.00 nm, Datenpunktaufnahme 30 nm min <sup>-1</sup> , Verstärkung 10, totalkorrigiert.
Parameter <i>Cary Eclipse</i> :	Anregungsspalt 5.00 nm, Detektionsspalt 5.00 nm, Datenpunkt- abstand 0.20 nm, Integrationszeit 0.10 s, Datenpunktaufnahme 120 nm min <sup>-1</sup> , Detektor <i>Hamamatsu R3869</i> , Detektorspannung 590 mV oder 450 mV.

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute erfolgt nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten<sup>[111, 112]</sup>.

## 4.4 Analytik

### Kernresonanzspektroskopie

Für die Aufnahme der NMR-Spektren stehen folgende Geräte zur Verfügung:

200 MHz:	<i>Varian Mercury 200</i>
300 MHz:	<i>Varian Vnmrs 300, Bruker ARX300</i>
400 MHz:	<i>Varian Inova 400, Varian Vnmrs 400</i>
600 MHz:	<i>Varian Vnmrs 600, Bruker AMX600</i>

Die NMR-Spektren werden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen  $\delta$  erfolgt in ppm bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als Standard. Die Kopplungskonstante  $J$  wird in Hz angegeben. Die Interpretation der Spektren erfolgt durch die Software *MestReC 4.7.0* und *Mnova Suite 5.3.2*. Für die Multiplizitäten der Spinkopplungen werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett und m = Multiplett.

### Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren werden mit einem *Perkin Elmer BX II FT-IR* Spektrometer mit ATR-Einheit aufgenommen. Die Proben werden direkt auf die Probenzelle aufgetragen. Die Absorptionsmaxima werden bei allen Proben in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und erstrecken sich über einen Bereich von 400 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Für die qualitative Charakterisierung der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet: stark (s), mittel (m), schwach (w).

### Massenspektrometrie

EI-, CI-, und FIB-Messungen werden an einem *Finnigan MAT 95* durchgeführt. Die eingestellte Auflösung beträgt bei hochaufgelösten Spektren etwa 5000 u und bei niederaufgelösten Spektren etwa 1000 u. Je nach Methode wurden Messbereiche von 40 u bis 3040 u aufgenommen. Elektronenstoß-Ionisation (EI) und Chemische-Ionisation (CI) werden bei einer Quelltemperatur von  $250^\circ\text{C}$  und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Für EI Spektrenvergleiche werden Daten aus der *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 02* herangezogen. Für CI wird Isobutan als Reaktantgas bei einem Quellaußendruck von  $2 \times 10^{-4}$

bar verwendet. Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI, DEP/CI) werden auf einem Platinfaden von 20°C bis 1600°C mit einer Rate von 120°C min<sup>-1</sup> aufgeheizt. Direktinsertions-Proben (DIP/EI, DIP/CI) werden in einem Aluminiumtiegel von 20°C bis 400°C mit einer Rate von 60°C min<sup>-1</sup> aufgeheizt. Fast Ion Bombardement-Proben (FIB) werden durch Beschuss mit 20 kV schnellen Cäsium-Ionen einer 2-Nitrobenzylalkohol (NBA) oder Glycerin (G) Matrix auf einem Kupfer-Target ionisiert. Atmosphärendruck Chemische Ionisation (APCI) wird an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* durchgeführt. Die Auflösung ist auf 100 000 bei  $m/z$  400 eingestellt. Je nach Methode werden Massenbereiche 100 bis 2000 u aufgenommen. Der Entladungsstrom beträgt 5  $\mu$ A, die Verdampfungstemperatur 400°C, die Heizkapillarentemperatur 300°C, und Messungen mit Elektronenspray-Ionisation (ESI) werden an einer *IonMax* Ionenquelle mit ESI-Kopf der Firma Thermo Finnigan durchgeführt. Die Spannung der Spraykapillare beträgt 3 kV, die Heizerkapillarentemperatur 200°C und Stickstoff-Schießgasdruck 30 atm.

Angegeben werden die Ionisierungsmethode, die Massenzahlen  $m/z$  mit den zugehörigen Fragmentierungen und deren relative Intensität in %.

### Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte werden mit einem *SMP10 Melting Point Apparatus* der Firma Stuart Scientific bestimmt. Dieser ist bis zu einer Maximaltemperatur von 300°C einsetzbar.

### Elementaranalytik

Die molekulare Zusammensetzung von zu charakterisierenden Verbindungen erfolgt im Mikroanalytischen Labor an einem *vario EL cube* der Firma Elementar.

### Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Bestimmung der Partikelgröße von wässrigen Lösungen erfolgt über einen *Nano ZS* der Firma Malvern. Dieser wird mit einem 4 mW He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm betrieben, wobei die Detektion über eine Avalanche-Photodiode erfolgt.



## 4.5 Reagenzien und Lösungsmittel

Die eingesetzten Lösemittel und Standardreagenzien wurden von der Zentralen Versorgung des Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München bezogen. Die eingesetzten Feinchemikalien werden wahlweise von Acros, Fluka, ABCR, oder Sigma-Aldrich bezogen. Sofern nicht anders angeführt, werden diese ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Lösungsmittel werden nach den einschlägigen Vorschriften absolutiert und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt<sup>[36]</sup>.

1-Hexylheptylamin wird nach einer Standardvorschrift synthetisiert und gereinigt<sup>[26]</sup>.

Folgende Substanzen wurden mir freundlicherweise von Mitarbeitern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

2-Aminomethyl-2-butylhexan-1-ol

2-Aminomethyl-2-octyldecan-1-ol

6-Aminomethyl-6-butyldecan-1-ol

2,9-Bis-(1-ethylpropyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (54)

2,9-Bis-(1-propylbutyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (55)

2,9-Bis-(1-butylpentyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (56)

2,9-Bis-(1-pentylhexyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (57)

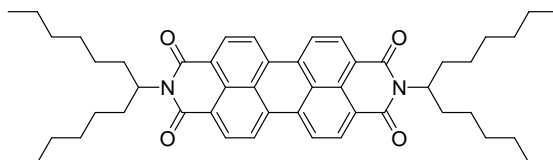
2,9-Bis-(1-heptyloctyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (58)

*N,N''*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4formylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-1',2';3,4;9,10-tris(dicarboximid) (64)

*N, N*-9-[12,12]-Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)cyclophan (70)

## 4.6 Synthesevorschriften und Analytik

### 4.6.1 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (2)



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**, 10.0 g, 25.5 mmol) und 1-Hexylheptylamin (12.0 g, 60.2 mmol) werden in 90 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 1.5 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert.

**Ausbeute:** 13.2 g (69 %) hellroter Feststoff

**Schmelzpunkt:** 157°C (Lit<sup>[110]</sup>: 157-158°C)

**R<sub>f</sub> (Kieselgel, Chloroform):** 0.37

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3437 w, 2955 m, 2927 s, 2857 m, 1698 s, 1657 s, 1594 s, 1578 m, 1507 w, 1459 w, 1435 w, 1406 m, 1339 s, 1253 m, 1210 w, 1174 w, 1125 w, 1108 w, 960 w, 852 w, 811 m, 748 m, 726 w cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.15 - 1.36 (m, 32 H, 16 CH<sub>2</sub>), 1.80 - 1.91 (m, 4H, β-CH<sub>2</sub>), 2.18 - 2.30 (m, 4H, β-CH<sub>2</sub>), 5.13 - 5.21 (m, 2H, α-CH), 8.55 - 8.72 ppm (m, 8H, CH<sub>arom</sub>).

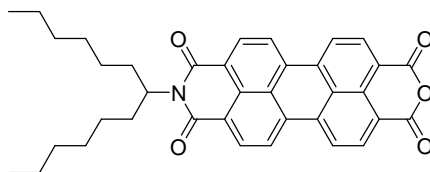
**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.7, 123.0, 123.2, 123.9, 126.4, 129.5, 131.1, 131.8, 134.4, 163.5, 164.6$  ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458 (13430), 489 (51400), 525 nm (85700).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (1.00), 578 (0.54), 629 nm (0.14).

**4.6.2 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (3)**



2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**2**, 3.00 g, 3.97 mmol) wird in 45 mL *tert*-Butylalkohol aufgeschlämmt und auf 100°C erhitzt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit fein gemörsertem 85 proz. Kaliumhydroxid (1.31 g, 19.8 mmol) versetzt und 12 Minuten bei 100°C gerührt. Anschließend wird die Lösung, welche sich während der Reaktion dunkelrot färbt, mit 60 mL einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure versetzt, um die Reaktion abubrechen und das Produkt auszufällen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform und anschließend Chloroform/Eisessig 20:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als dritte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 1.77 g (77 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform):** 0.20

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2923 s, 2854 s, 1767 s, 1723 s, 1699 s, 1656 s, 1592 s, 1505 w, 1455 w, 1404 m, 1354 m, 1313 s, 1265 m, 1246 s, 1199 m, 1176 w, 1139 m, 1122 m, 1010 w, 854 w, 808 m, 776 w, 736 m, 634 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.18 - 1.38 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.83 - 1.91 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.19 - 2.28 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.14 - 5.22 (m, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.55 - 8.74 ppm (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.3, 22.8, 27.1, 29.4, 31.9, 32.5, 55.1, 119.2, 234.4, 124.2, 126.8, 127.1, 129.7, 131.4, 132.1, 133.8, 136.6, 160.2 ppm.

**MS ( $\text{DEI}^+$ /70 eV):**

$m/z$  (%): 575.4 (4), 574.4 (16), 573.4 (37) [ $M^+$ ], 394.3 (5), 393.3 (22), 392.3 (61), 391.3 (100) [ $M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$ ], 375.3 (3), 374.3 (8), 349.3 (2), 348.3 (4), 347.3 (9), 346.3 (3), 320.1 (4), 319.1 (7).

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458 (13500), 489 (51700), 525 nm (86200).

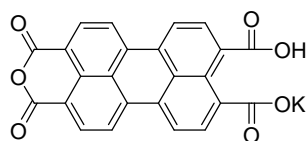
**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 537 (1.00), 578 (0.54), 628 nm (0.14).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 489 nm,  $E_{489\text{ nm}}$  = 0.0231  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

.

#### 4.6.3 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (4)



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**, 4.00 g, 10.2 mmol) wird mit 85 proz. Kaliumhydroxid (3.00 g, 45.4 mmol) in 47 mL Wasser suspendiert, auf 90°C erhitzt und so lange gerührt bis eine homogene Lösung vorliegt. Anschließend werden über einen Zeitraum von 2 Stunden etwa 15 mL 10 proz. Essigsäure zugetropft, bis ein konstanter *pH*-Wert von 5 erreicht ist und eine Tüpfelprobe der Reaktionslösung keine Fluoreszenz mehr zeigt. Nach dem Abkühlen wird der angefallene Niederschlag über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet.

**Ausbeute:** 2.16 g (47 %) bordeauxfarbener Feststoff

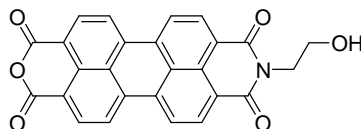
**Schmelzpunkt:** > 300°C

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 1758 m, 1720 s, 1590 s, 1508 m, 1413 w, 1369 w, 1312 m, 1229 w, 1210 w, 1147 m, 1001 s, 852 m, 807 m, 756 w, 737 m, 684 cm<sup>-1</sup> w.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

*m/z* (%) 393.2 (1), 392.2 (2), 391.1 (4) [*M*<sup>+</sup> - OK], 365.1 (1), 364.1 (5), 320.1 (2), 253.2 (6), 252.2 (27), 251.1 (2), 250.1 (2), 248.1 (3), 236.1 (2), 235.1 (2), 126.2 (5), 125.1 (4), 124.2 (3), 117.8 (2), 83.0 (2), 44.0 (100)

**4.6.4 9-(1-Hydroxyethyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (5)**

Eine Lösung aus 2-Aminoethanol (3.00 g, 49.1 mmol) in 70 mL Wasser wird auf 0°C gekühlt und mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (**4**, 5.00 g, 11.1 mmol) versetzt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt. Anschließend wird die Temperatur auf 90°C erhöht und weitere 4 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 8 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird am nächsten Tag über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Das schwerlösliche Rohprodukt wird ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt.

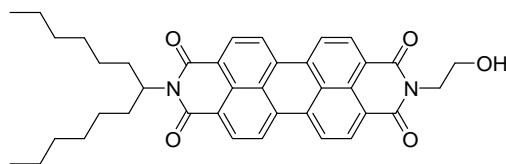
**Ausbeute:** 3.4 g (70 %) dunkelroter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3226 w, 2918 m, 2851 m, 1696 s, 1651 s, 1592 s, 1577 s, 1518 m, 1457, 1434 m, 1404 m, 1340 s, 1252 s, 1190 m, 1176 w, 1091 w, 1031 w, 964 w, 898 w, 851 w, 809 m, 747 m, 726 w, 670 cm<sup>-1</sup> (w).

#### 4.6.5 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxyethyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (6)



1-Hexylheptylamin (4.78 g, 23.9 mmol) und 9-(1-Hydroxyethyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 4.50 g, 11.0 mmol) werden in 10 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 1.5 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 30:1 als Laufmittel. Das Produkt wird dabei als vierte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 5.2 g (76 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1):** 0.26

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3486 w, 2954 m, 2923 s, 2855 s, 1689 s, 1644 s, 1593 s, 1576 s, 1506 w, 1438 m, 1404 m, 1338 s, 1247 m, 1169 m, 1126 w, 1107 w, 1058 m, 958 w, 851 w, 808 m, 7434 cm<sup>-1</sup> m.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.17 - 1.38 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.91 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.19 - 2.29 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 1 H, OH), 4.03 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.13 - 5.22 (m, 1 H, α-CH), 8.56 - 8.71 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta = 14.2, 22.7, 27.1, 29.4, 32.0, 32.6, 43.1, 55.1, 61.9, 123.0, 123.2, 123.5, 126.5, 126.7, 129.7, 131.3, 131.9, 132.0, 134.4, 135.3, 163.6, 164.4$  ppm.

**HRMS ( $\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_5$ ):**

Ber.  $m/z$ : 617.3015;

Gef.  $m/z$ : 617.3004

$\Delta = 1.1$  mmu.

**$\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5$  (617.3):**

Ber. C 75.95 H 6.54 N 4.54;

Gef. C 75.34 H 6.46 N 4.45.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 460 (16000), 490 (43870), 526 \text{ nm} (72990)$ .

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536 (1.00), 577 (0.53), 629 \text{ nm} (0.14)$ .

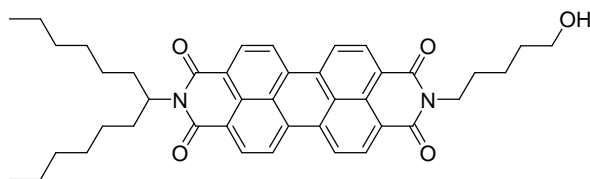
**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 490 \text{ nm}$ ,  $E_{490 \text{ nm}} = 0.0296 \text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ ): 1.00.

.



#### 4.6.6 2-(1-Hexylheptyl)-9-(6-hydroxypentyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 2.50 g, 4.36 mmol) und 5-Aminopentan-1-ol (970 mg, 10.9 mmol) in 20 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 50:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert.

**Ausbeute:** 2.21 g (77 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 250°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.33

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3539 w, 2953 m, 2923 s, 2856 m, 1694 s, 1650 s, 1594 s, 1577 s, 1507 w, 1460 w, 1438 m, 1404 m, 1380 w, 1338 s, 1251 m, 1212 w, 1194 w, 1176 m, 1162 w, 1126 w, 1107 w, 1076 w, 1053 m, 998 w, 966 w, 893 w, 855 m, 808 s, 783 w, 746 s, 645 w, 615 cm<sup>-1</sup> m.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.83 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.19 - 1.39 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.50 - 1.59 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.65 - 1.73 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.77 - 1.84 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.85 - 1.93 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.20 - 2.30 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.70 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 4.20 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub> OH), 5.14 - 5.22 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 8.43 - 8.66 ppm (m, 8 H, 8 CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.6, 23.3, 26.9, 27.8, 29.2, 31.7, 32.4, 40.4, 54.8, 62.7, 72.0, 122.8, 123.0, 123.2, 124.0, 126.2, 126.3, 129.2, 129.4, 131.2, 131.7, 134.1, 134.5, 163.3, 164.5 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

$m/z$  (%): 660.3 (10), 659.3 (43) [ $MH^+$ ], 658.3 (87) [ $M^+$ ], 642.3 (7) [ $MH^+ - OH$ ], 641.3 (14) [ $M^+ - OH$ ], 573.2 (6) [ $MH^+ - C_5H_{11}O$ ], 489.1 (8), 478.1 (27), 477.1 (82), 476.1 (100), 460.1 (8), 459.1 (15), 446.1 (12), 429.1 (7), 405.1 (11), 404.1 (29), 403.1 (10), 392.1 (28), 390.1 (78) [ $M^+ - C_{18}H_{36}O$ ], 373.1 (15), 346.1 (10), 345.1 (14), 55.0 (8), 44.0 (17).

**HRMS (C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):**

Ber.  $m/z$ : 658.3407;

Gef.  $m/z$ : 658.3398

$\Delta$  = 0.9 mmu.

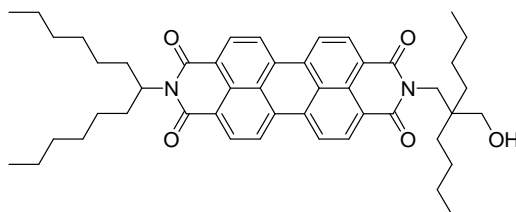
**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 458 (0.19), 490 (0.59), 526 nm (1.00).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 533 (1.00), 576 (0.50), 625 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

(CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 489 nm,  $E_{489\text{ nm}}$  = 0.0168 cm<sup>-1</sup>, Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

#### 4.6.7 2-(2-Butyl-2-hydroxymethylhexyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (8)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 1.50 g, 2.61 mmol) und 2-Aminomethyl-2-butylhexan-1-ol (640 mg, 3.40 mmol) sowie eine Spatelspitze Zinkacetatdihydrat in 20 g Imidazol auf 120°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 80:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert.

**Ausbeute:** 890 mg (46 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** 185°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.52

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3535 w, 2954 m, 2926 s, 2858 m, 1694 s, 1650 s, 1593 s, 1577 s, 1507 w, 1456 w, 1438 m, 1404 m, 1377 w, 1338 s, 1251 m, 1215 w, 1194 w, 1176 m, 1162 w, 1126 w, 1106 w, 1046 w, 1053 m, 1025 m, 965 w, 851 m, 809 s, 797 w, 784 w, 746 s, 728 w, 669 w, 646 m, 615  $\text{cm}^{-1}$  w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.83 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.93 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.64 - 1.38 (m, 26 H, 13 CH<sub>2</sub>), 1.39 - 1.48 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.92 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.20 - 2.29 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.21 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.07 (s, 1 H, OH), 4.20 (s, 2 H,  $\alpha$ -CH), 5.15 - 5.23 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 8.59 - 8.74 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 14.1, 22.6, 23.6, 25.1, 26.9, 29.2, 31.6, 31.7, 32.4, 43.0, 43.6, 54.8, 65.6, 122.8, 123.0, 123.3, 126.4, 126.5, 129.4, 129.5, 132.0, 135.1, 164.9 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

$m/z$  (%): 743.4 (30) [ $MH^+$ ], 742.4 (64) [ $M^+$ ], 727.4 (12), 726.4 (22), 713.4 (22), 712.4 (37), 574.3 (9), 573.3 (30), 572.3 (18) [ $M^+ - C_{11}H_{23}O_1$ ], 406.0 (11), 405.0 (44), 404.0 (97), 403.0 (18), 392.0 (27), 391.0 (68), 390.0 (100) [ $M^+ - C_{24}H_{49}O_1$ ], 372.9 (14), 344.9 (14), 83.1 (9), 69.1 (15), 44.0 (8), 43.1 (9), 41.1 (11).

**HRMS (C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):**

Ber.  $m/z$ : 742.4346;

Gef.  $m/z$ : 742.4350  $\Delta = 0.4$  mmu.

**C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (742.9):**

Ber. C 77.59 H 7.87 N 3.77;

Gef. C 76.99 H 7.92 N 3.66.

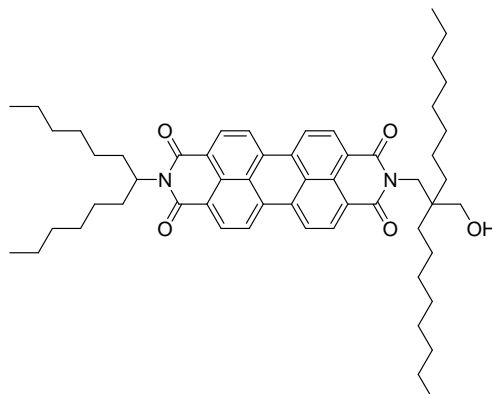
**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 459 (17600), 490 (48750), 527 nm (80780).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (1.00), 578 (0.51), 628 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

(CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{ex}} = 491$  nm,  $E_{491 \text{ nm}} = 0.0181 \text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ ): 0.97.

#### 4.6.8 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxymethyl-2-octyldecyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 1.00 g, 1.74 mmol) und 2-Aminomethyl-2-octyldecan-1-ol (783 mg, 2.61 mmol) sowie eine Spatelspitze Zinkacetatdihydrat in 7 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 80:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als dritte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 870 mg (58 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** 150°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 80:1):** 0.32

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3453 w, 2954 m, 2922 s, 2853 m, 2361 w, 1694 s, 1647 s, 1594 s, 1577 m, 1509 w, 1465 w, 1438 m, 1404 m, 1377 w, 1338 s, 1253 m, 1214 w, 1175 m, 1124 w, 1108 w, 1036 w, 965 w, 851 m, 809 s, 797 w, 783 w, 746 s, 721 w, 670 w, 650 m, 615 w, 606 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.93 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.14 - 1.49 (m, 44 H, 22 CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.91 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.19 - 2.29 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.96 (s, 1 H, OH), 3.21 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 4.20 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 5.14 - 5.22 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 8.59 - 8.74 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 14.1, 14.1, 22.6, 22.7, 22.7, 22.9, 26.9, 29.2, 29.3, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 30.3, 30.6, 31.7, 31.9, 31.9, 31.9, 32.4, 43.1, 43.6, 53.4, 54.8, 65.7, 122.8, 123.1, 123.3, 126.4, 126.5, 129.4, 129.6, 132.1, 135.2, 164.9.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

$m/z$  (%): 856.6 (22), 855.6 (57) [ $MH^+$ ], 854.6 (89) [ $M^+$ ], 839.6 (11), 838.5 (20), 826.6 (13), 825.5 (39), 824.5 (56), 586.3 (17), 585.3 (12), 574.3 (16), 573.3 (33), 572.3 (19) [ $M^+ - C_{19}H_{11}O_1$ ], 406.0 (13), 405.0 (45), 404.0 (80), 403.0 (18), 393.0 (9), 392.0 (40), 391.0 (86), 390.0 (100) [ $M^+ - C_{32}H_{37}O_1$ ], 372.9 (21), 345.0 (10), 69.0 (14), 55.0 (14).

**HRMS (C<sub>56</sub>H<sub>74</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):**

Ber.  $m/z$ : 854.5598;

Gef.  $m/z$ : 854.5574  $\Delta$  = 2.4 mmu.

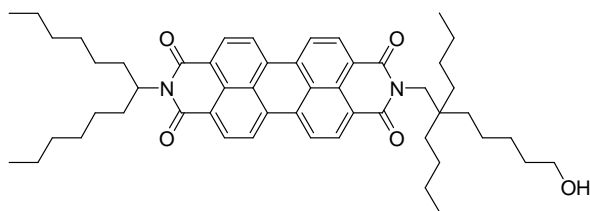
**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 460 (0.20), 491 (0.58), 528 nm (1.00).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (1.00), 578 (0.51), 626 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

(CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 489 nm,  $E_{489 \text{ nm}}$  = 0.0182 cm<sup>-1</sup>, Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 0.94.

#### 4.6.9 2-(2,2-Dibutyl-7-hydroxyheptyl)-9-(1-hexylheptylanthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (10)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 1.50 g, 2.61 mmol) und 7-Amino-6,6-dibutylpheptan-1-ol (953 mg, 3.91 mmol) in 15 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 60:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert.

**Ausbeute:** 812 mg (39 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** 198°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1):** 0.12

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3492 w, 2953 m, 2927 s, 2857 m, 2362 w, 1973 w, 1694 s, 1652 s, 1594 s, 1578 m, 1508 w, 1483 w, 1454 w, 1436 m, 1404 m, 1378 w, 1339 s, 1252 m, 1213 w, 1177 m, 1125 w, 1106 w, 1069 w, 1049 w, 964 w, 893 w, 852 m, 809 s, 798 w, 783 w, 747 s, 726 w, 669 w, 647 m, 614 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.18 - 1.41 (m, 34 H, 17 CH<sub>2</sub>), 1.53 - 1.61 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (s, 1 H, OH), 1.84 - 1.93 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.20 - 2.29 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.67 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.15 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 5.14 - 5.21 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 8.42 - 8.67 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 14.2, 22.6, 22.9, 23.7, 25.7, 26.6, 26.9, 31.7, 32.3, 32.5, 35.7, 36.2, 40.6, 45.4, 54.8, 62.6, 122.9, 122.9, 123.2, 123.5, 126.1, 126.3, 129.0, 129.5, 130.9, 131.2, 131.7, 134.2, 134.3, 163.4, 164.1, 164.5 ppm.

**HRMS (C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):**

Ber.  $m/z$ : 798.4972;

Gef.  $m/z$ : 798.4989  $\Delta$  = 1.7 mmu.

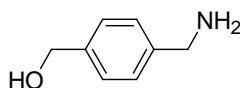
**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 458 (0.18), 489 (0.60), 524 nm (1.00).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (1.00), 576 (0.50), 628 nm (0.13).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

(CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{ex}} = 489$  nm,  $E_{489 \text{ nm}} = 0.0260 \text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ ): 1.00.



**4.6.10 (4-Aminomethylphenyl)methanol (11)**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Lithiumaluminiumhydrid (5.80 g, 153 mmol) in 400 mL absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 4-Cyanobenzaldehyd (5.00 g, 38.1 mmol) in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension auf 85°C erhitzt und 5 Stunden gerührt. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gibt anschließend unter Eiskühlung solange tropfenweise 2 M Natronlauge zu, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der angefallene farblose Niederschlag aus Aluminiumhydroxid wird abfiltriert und gründlich mit Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, und anschließend wird das Lösemittel im Grobvakuum entfernt. Man erhält das kristalline Produkt in Form farbloser Nadeln.

**Ausbeute:** 1.76 g (34 %) farblose Nadeln

**Schmelzpunkt:** 117°C

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3356 s, 3335 s, 3271 s, 3187 s, 3048 s, 3015 s, 2910 s, 2757, 2212 w, 1923 w, 1653 w, 1562 s, 1514, m, 1480 s, 1438 m, 1418 s, 1383 w, 1332 s, 1310 s, 1216 w, 1180 w, 1139 w, 1107, w, 1025 s, 1011 s, 994 s, 959 m, 911 m, 813 m, 792 m, 727 w, 648 w, 628 w, 568 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 3.86 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.68 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.29 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz 2 H, 2 CH<sub>arom</sub>), 7.32 ppm (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2 H, 2 CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

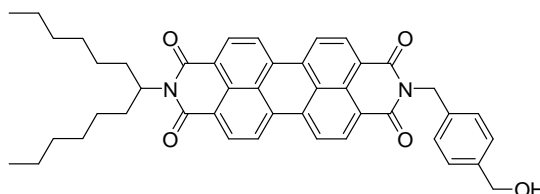
$\delta$  = 46.2, 65.1, 127.2, 127.3, 128.2, 128.4, 139.5, 142.7 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

$m/z$  (%): 137.0 (8) [ $M^+$ ], 136.1 (70) [ $M^+ - H$ ], 121.1 (9) [ $MH^+ - OH$ ], 120.1 (16) [ $M^+ - OH$ ], 119.1 (29), 118.1 (17), 107.1 (20), 106.1 (11), 92.1 (15), 91.0 (100), 89.0 (14), 79.0 (64), 78.0 (13), 77.0 (56), 65.0 (13), 63.0 (11), 50.0 (10).

**HRMS (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO):**Ber.  $m/z$ : 137.0841;Gef.  $m/z$ : 137.0813 $\Delta = 2.8$  mmu.

**4.6.11 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-hydroxymethylbenzyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (12)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 2.50 g, 4.36 mmol) und (4-Aminomethylphenyl)methanol (**11**, 750 mg, 5.47 mmol) in 25 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 50:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als erste Bande eluiert.

**Ausbeute:** 2.20 g (73 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3492 m, 3343 w, 3080 w, 2952 m, 2923 s, 2855 s, 1925 w, 1691 s, 1648 s, 1592 s, 1576 s, 1508 w, 1484 w, 1465 w, 1436 m, 1403 m, 1338 s, 1289 w, 1249 m, 1197 w, 1172 m, 1128 w, 1110 w, 1018 w, 1004 w, 983 w, 862 w, 852 w, 824 w, 809 m, 784 w, 753 m, 738 w, 725 w, 645 w, 628 w, 592 w, 564 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.81 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.14 - 1.37 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.81 - 1.89 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.19 - 2.27 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 4.64 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 5.13 - 5.20 (m 1 H, α-CH), 5.40 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 7.32 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, 2 CH<sub>arom</sub>), 7.57 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, 2 CH<sub>arom</sub>) 8.60 - 8.71 ppm (m, 8 H, 8 CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 59.0, 65.1, 123.0, 123.1, 123.2, 126.4, 126.6, 127.1, 129.3, 129.5, 129.6, 131.7, 135.0, 136.5, 140.3, 163.4 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

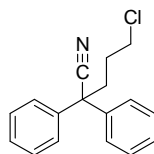
*m/z* (%): 692.3 (5) [*M*<sup>+</sup>], 691.3 (20) [*M*<sup>+</sup> - H], 690.3 (42), 677.3 (6), 676.3 (10) [*MH*<sup>+</sup> - OH], 673.3 (5), 521.1 (6), 511.1 (8), 510.1 (26), 509.1 (74), 508.1 (100), 496.1 (6), 495.1 (18), 494.1 (24), 492.1 (5), 491.1 (6), 369.3 (7), 368.5 (9), 367.6 (22), 366.8 (9), 344.1 (9), 343.2 (26), 319.1 (4), 181.0 (5), 169.0 (5), 131.0 (6), 119.0 (6), 91.0 (6), 83.1 (5), 69.1 (11), 69.0 (18), 67.0 (4), 57.1 (7), 56.1 (5), 55.0 (17), 44.2 (28), 43.3 (7), 41.5 (1).

**HRMS (C<sub>45</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):**

Ber. *m/z*: 692.3250;

Gef. *m/z*: 692.3256

$\Delta$  = 0.6 mmu.

**4.6.12 5-Chloro-2,2-diphenylpentannitril (13)**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Diphenylacetonitril (4.00 g, 20.6 mmol) in 200 mL Dimethylformamid innerhalb von 10 Minuten portionsweise mit Natriumhydrid (1 g, 25.0 mmol) versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Anschließend wird 1-Chlor-3-iodpropan (7.50 g, 36.7 mmol) zugegeben und weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 400 mL Wasser abgebrochen und das Reaktionsgemisch zweimal mit je 400 mL Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden daraufhin mit 200 mL Wasser und 200 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird anschließend im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Ethylacetat als Laufmittel. Das Produkt wird als erste Bande eluiert. Das kristalline Produkt wird dabei in Form farbloser Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 5.2 g (94 %) farblose Nadeln

**Schmelzpunkt:** > 250°C

**$R_f$  (Kieselgel, Ethylacetat):** 0.76

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

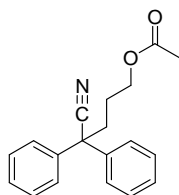
$\delta$  = 1.89 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.54 - 2.59 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.58 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 7.27 - 7.43 ppm (m, 10 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 28.7, 37.1, 44.5, 51.2, 122.1, 126.8, 128.0, 129.0, 139.7 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

$m/z$  (%): 271.1 (3), 269.1 (8), 193.1 (18) [ $MH^+ - C_3H_6Cl$ ], 192.1 (100) [ $M^+ - C_3H_6Cl$ ], 191.1 (8), 190.1 (12), 178.1 (3), 177.1 (4), 166.1 (8) [ $M^+ - C_4H_6NCl$ ], 165.1 (44), 164.1 (3), 152.1 (3), 115.1 (3), 111.1 (3), 97.1 (4), 85.1 (3), 83.1 (3), 77.1 (4), 71.1 (5), 69.1 (4), 57.1 (6), 55.1 (4), 43.1 (4), 41.2 (4).

**HRMS (C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NCl):**Ber.  $m/z$ : 269.0971;Gef.  $m/z$ : 269.0958. $\Delta = 1.3$  mmu.**4.6.13 Essigsäure-4-cyano-4,4-diphenylbutylester (14)**

5-Chloro-2,2-diphenylpentannitril (**13**, 5 g, 18.5 mmol) in 150 mL Eisessig wird mit Silberacetat (3.70 g, 22.2 mmol) versetzt, auf 130°C erhitzt und 100 Stunden gerührt. Das Lösemittel wird anschließend unter Grobvakuum entfernt. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird dabei als erste Bande eluiert. Das kristalline Produkt wird in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknet und dabei in Form farbloser Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 2.8 g (52 %) farblose Nadeln

**Schmelzpunkt:** 56.9 °C

**$R_f$  (Kieselgel, Ethylacetat):** 0.76

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 1.74 - 1.82 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.05 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 2.43 - 2.50 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.10 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 7.33 - 7.41 ppm (m, 10 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 20.9, 25.1, 36.3, 51.4, 63.6, 122.0, 126.8, 128.0, 128.9, 139.8, 170.9 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

*m/z* (%): 293.1 (7), 194.1 (21), 193.1 (26) [*MH*<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>], 191.1 (63) [*M*<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>], 190.1 (100), 177.1 (23), 166.1 (66) [*MH*<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N], 164.1 (20), 101.1 (26), 77.0 (22) [*M*<sup>+</sup> - C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N], 43.0 (87).

**HRMS (C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>):**

Ber. *m/z*: 293.1416;

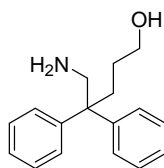
Gef. *m/z*: 293.1410.

$\Delta$  = 0.6 mmu.

**C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (293.1):**

Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77;

Gef. C 78.01 H 6.84 N 4.54.

**4.6.14 5-Amino-4,4-diphenylpentan-1-ol (15)**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Lithiumaluminiumhydrid (1.5 g, 39.6 mmol) in 150 mL absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und Essigsäure-4-cyano-4,4-diphenylbutylester (**14**, 2.8 g, 9.55 mmol) in 80 mL absolutem Tetrahydrofuran über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension auf 40°C erhitzt und 3 Stunden gerührt. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gibt anschließend unter Eiskühlung solange tropfenweise Wasser zu, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Daraufhin werden 5 mL 2 N Natronlauge zugegeben, wobei ein farbloser Niederschlag aus Aluminiumhydroxyd anfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, und anschließend das Lösemittel im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 60:1 und anschließend Chloroform/Ethanol 20:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert. Das kristalline Produkt wird in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknet und dabei in Form hellgelber Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 2.2 g (90 %) hellgelbe Nadeln

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**$R_f$  (Kieselgel, Ethylacetat):** 0.76

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 1.22 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 1.98 (s, 3 H,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ), 2.18 - 2.25 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.35 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.56 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.15 - 7.31 ppm (m, 10 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 18.4, 27.3, 32.2, 48.2, 58.2, 62.9, 126.1, 128.1, 146.3 ppm.

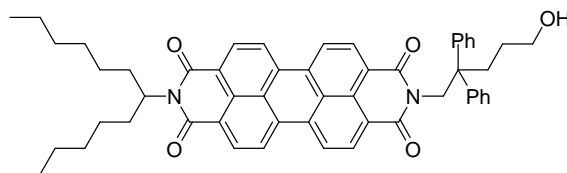
**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

*m/z* (%): 256.1 (1) [*MH*<sup>+</sup>], 255.1 (2) [*M*<sup>+</sup>], 226.1 (14) [*MH*<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>], 225.1 (51) [*M*<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>], 224.1 (41), 208.1 (4) [*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>NO], 207.1 (17), 206.1 (4), 194.1 (5), 193.1 (13), 192.1 (7), 191.1 (6), 181.1 (7), 180.1 (18), 179.1 (22), 178.1 (26), 168.1 (4), 167.1 (21), 166.1 (9) [*M*<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO], 165.1 (36), 152.1 (9), 147.1 (5), 130.1 (11), 129.1 (100), 128.1 (11), 127.0 (5), 117.1 (9), 116.1 (5), 115.1 (22), 105.1 (7), 103.1 (15), 102.1 (4), 92.1 (7), 91.0 (92), 89.0 (3), 77.0 (11) [*M*<sup>+</sup> - C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NO], 65.0 (3), 44.0 (15).

**HRMS (C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO):**Ber. *m/z*: 255.1623;Gef. *m/z*: 255.1615. $\Delta$  = 0.8 mmu.



**4.6.15 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-hydroxy-2,2-diphenylpentyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (16)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 1.50 g, 2.61 mmol) und 5-Amino-4,4-diphenylpentan-1-ol (**15**, 900 mg, 3.91 mmol) in 15 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 35:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als dritte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 1.8 g (87 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** 235°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 25:1):** 0.22

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3518 w, 2923 s, 2855 m, 2362 w, 1697 s, 1656 s, 1593 s, 1577 m, 1495 w, 1438 m, 1404 m, 1338 s, 1251 m, 1214 w, 1166 m, 1125 w, 1106 w, 1051 w, 988 w, 852 m, 808 s, 746 w, 699 s, 668 w, 609 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.17 - 1.40 (m, 18 H, 9 CH<sub>2</sub>), 1.83 - 1.96 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.12 - 2.32 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> OH), 3.62 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 5.03 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 5.14 - 5.24 (m, 1 H, α-CH), 7.14 - 7.23 (m, 10 H, CH<sub>arom</sub>), 8.30 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.44 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.55 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.58 - 8.71 ppm (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.6, 26.9, 28.2, 29.2, 31.7, 32.3, 33.9, 44.5, 51.4, 54.8, 62.9, 122.9, 123.0, 124.0, 126.2, 127.7, 128.4, 128.8, 129.4, 131.0, 131.2, 131.7, 134.2, 134.5, 146.2, 163.7 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

$m/z$  (%): 810.4 (8) [ $M^+$ ], 587.3 (21), 586.3 (55), 585.3 (16), 574.3 (14), 573.3 (39) [ $M^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}$ ], 405.1 (14), 504.1 (16), 403.1 (16), 391.1 (9), 390.1 (6), 373.1 (9), 345.1 (6), 239.1 (6), 238.1 (35), 226.1 (12), 225.1 (81), 208.1 (8), 207.1 (48), 179.1 (9), 178.1 (9), 147.1 (6), 130.1 (9), 129.1 (100), 91.0 (62).

**HRMS ( $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_5$ ):**

Ber.  $m/z$ : 810.4033;

Gef.  $m/z$ : 810.4023

$\Delta$  = 1.0 mmu.

**$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_5$  (810.0):**

Ber. C 79.97 H 6.71 N 3.45;

Gef. C 79.36 H 6.66 N 3.27.

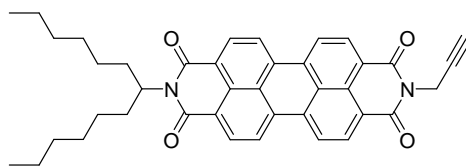
**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 459 (19000), 490 (50850), 526 nm (83100).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (1.00), 577 (0.52), 625 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490\text{ nm}}$  = 0.0160  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

#### 4.6.16 2-(1-Hexylheptyl)-9-prop-2-ynylanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (17)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 1.00 g, 1.74 mmol) und Propagylamin (340 mg, 6.17 mmol) in 10 g Imidazol auf 90°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird als erste Bande eluiert.

**Ausbeute:** 800 mg (75 %) roter Feststoff

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform):** 0.25

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3255 m, 3081 w, 2953 m, 2924 s, 2856 m, 2126 w, 1933 w, 1695 s, 1655 s, 1594 s, 1579 m, 1506 w, 1434 w, 1404 m, 1377 w, 1353 m, 1335 s, 1274 w, 1247 m, 1193 w, 1172 w, 1135 w, 1125 w, 984 w, 952 w, 853 w, 808 m, 784 w, 756 m, 722 w, 634 w, 593 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.17 - 1.38 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.90 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.20 - 2.27 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.23 (t, <sup>4</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 2.4 Hz, 1 H, CH), 5.00 (d, <sup>4</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 2.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.14 - 5.23 (m 1 H,  $\alpha$ -CH), 8.61 - 8.77 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 70.7, 78.3, 122.7, 123.0, 123.3, 126.4, 126.6, 129.5, 131.8, 135.2, 162.6 ppm.

**MS ( $\text{DEI}^+/\text{70 eV}$ ):**

$m/z$  (%): 612.3 (8), 611.3 (21) [ $\text{MH}^+$ ], 610.3 (25) [ $\text{M}^+$ ], 573.3 (7), 572.3 (20) [ $\text{MH}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$ ], 430.1 (17), 429.0 (69), 428.0 (62), 404.0 (12), 392.0 (16), 391.0 (47), 390.0 (100), 373.0 (13), 345.1 (8), 97.1 (8), 84.1 (7), 83.1 (15), 71.1 (8), 70.1 (13), 69.1 (22), 57.0 (10), 56.0 (16), 55.0 (27), 44.0 (16), 42.6 (17).

**HRMS ( $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ ):**

Ber.  $m/z$ : 610.2832;

Gef.  $m/z$ : 610.2833

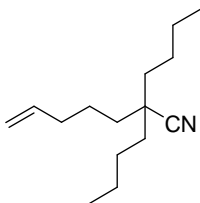
$\Delta$  = 0.1 mmu.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 459 (0.19), 490 (0.57), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (1.00), 576 (0.50), 626 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490 \text{ nm}}$  = 0.0145  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

**4.6.17 2,2-Dibutylhept-6-ensäurenitrile (18)**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Diisopropylamin (16.2 g, 160 mmol) in 100 mL Tetrahydrofuran vorgelegt und bei 0°C *n*-Butyllithium (65 mL, 160 mmol) über eine Spritze zugetropft. Die Lösung wird mit 6-Heptensäurenitril (7.12 g, 64.0 mmol) in 10 mL Tetrahydrofuran versetzt und 1 Stunde bei 0°C gerührt. Anschließend wird Butylbromid (21.9 g, 160 mmol) innerhalb von 30 Minuten zugetropft und das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 100 mL Wasser abgebrochen und das Produkt mit 300 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit 2 M Salzsäure sowie einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird unter Grobvakuum entfernt und das Produkt nach fraktionierter Destillation erhalten.

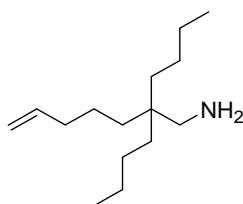
**Ausbeute:** 6.52 g (46 %) farblose Flüssigkeit

**Siedepunkt:** 86 - 89°C bei  $8 \times 10^{-3}$  mbar

**Brechungsindex:**  $n_D^{20} = 1.457$

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta = 0.91$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.29 - 1.41 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 1.46 - 1.57 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 2.02 - 2.11 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.95 - 5.06 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{olefin}}$ ), 5.67 - 5.88 ppm (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{olefin}}$ ).

**4.6.18 2,2-Dibutylhept-6-enylamine (19)**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Lithiumaluminiumhydrid (1.00 g, 26.4 mmol) in 150 mL absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 2,2-Dibutylhept-6-ensäurenitril (**18**, 3.90 g, 17.6 mmol) in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension auf 70°C erhitzt und 3 Stunden gerührt. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gibt anschließend unter Eiskühlung solange tropfenweise Wasser zu, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Daraufhin werden 5 mL 2 N Natronlauge zugegeben, wobei ein farbloser Niederschlag aus Aluminiumhydroxyd anfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird unter Grobvakuum entfernt und das Produkt nach fraktionierter Destillation erhalten.

**Ausbeute:** 1.79 g (46 %) farblose Flüssigkeit

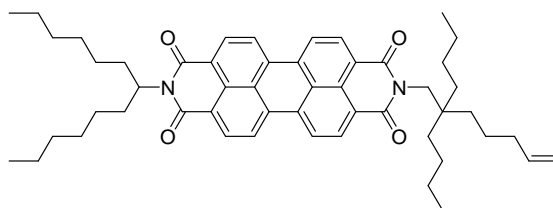
**Siedepunkt:** 80 - 88°C bei  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar

**Brechungsindex:**  $n_D^{20} = 1.462$

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.10 - 1.31 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.46 - 1.57 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 2.00 - 2.06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.43 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 4.91 - 5.05 (m, 2 H, CH<sub>olefin</sub>), 5.70 - 5.91 ppm (m, 1 H, CH<sub>olefin</sub>).

**4.6.19 2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (20)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 500 mg, 0.65 mmol) und 2,2-Dibutylhept-6-enylamine (**19**, 344 mg, 1.63 mmol) in 15 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 60:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als erste Bande eluiert.

**Ausbeute:** 329 mg (66 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** 198°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 100:1):** 0.52

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3066 w, 2954 m, 2926 s, 2856 m, 2361 w, 2337 w, 1924 w, 1696 s, 1658 s, 1594 s, 1578 m, 1508 w, 1457 w, 1436 w, 1405 m, 1341 s, 1253 m, 1212 w, 1176 m, 1165 m, 1124 w, 1107 w, 996 w, 966 w, 905 m, 850 m, 808 s, 798 w, 783 w, 746 s, 727 w, w, 668 w, 644 w, 614 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.83 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.18 - 1.46 (m, 32 H, 16 CH<sub>2</sub>), 1.85 - 1.94 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.97 - 2.03 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.21 - 2.30 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 4.18 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 4.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$  Hz, 1 H, CH<sub>olefin</sub>), 4.97 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 17.2$  Hz, 1 H, CH<sub>olefin</sub>), 5.15 - 5.23 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 5.77 - 5.87 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH<sub>olefin</sub>), 8.42 - 8.68 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 14.2, 22.6, 23.0, 23.7, 25.7, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 34.8, 35.8, 35.9, 40.6, 45.6, 54.8, 114.2, 122.8, 122.9, 123.1, 123.3, 123.9, 126.2, 129.0, 129.5, 130.9, 131.2, 131.7, 134.3, 139.2, 164.1, 164.5 ppm.

**HRMS (C<sub>51</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):** Ber.  $m/z$ : 766.4710;

Gef.  $m/z$ : 766.4724  $\Delta$  = 1.4 mmu.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 458 (0.22), 489 (0.59), 525 nm (1.00).

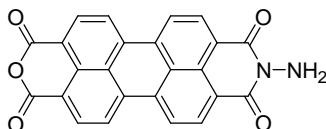
**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 533 (1.00), 575 (0.50), 625 nm (0.11).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

(CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490\text{ nm}}$  = 0.01247 cm<sup>-1</sup>, **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.



#### 4.6.20 9-(Amino)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (21)



Eine Lösung aus Hydrazin (910 mg, 28.5 mmol) in 50 mL Wasser wird auf 0°C gekühlt und unter Rühren mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (**4**, 2.91 g, 6.48 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 90°C erhitzt und weitere 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 4 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff dadurch ausgefällt. Der Niederschlag wird am nächsten Tag über eine D4-Glasfritte abfiltriert und mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen. Der erhaltene Niederschlag wird anschließend 3 Tage in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknet. Das schwerlösliche Rohprodukt wird ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt.

**Ausbeute:** 1.8 g (68 %) dunkelroter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 250°C

#### IR (ATR):

$\tilde{\nu}$  = 3383 w, 3063 w, 1791 w, 1765 m, 1714 s, 1684 s, 1586 s, 1505 m, 1467 s, 1400 m, 1367 w, 1322 m, 1278 m, 1238 m, 1149 m, 1130 w, 1080 w, 1005 m, 852 w, 805 w, 789 w, 776 w, 730 m, 634 cm<sup>-1</sup> w.

#### MS (DIE/70 eV):

$m/z$  (%): 406.0 (4) [ $M^+$ ], 392.0 (10), 391.0 (30) [ $M^+ - \text{NH}_2$ ], 390.1 (31), 362.1 (7), 347.1 (11), 346.1 (3), 320.1 (3), 319.1 (21), 289.1 (4), 275.1 (5), 274.1 (4), 273.1 (4), 263.1 (5), 262.1 (7), 248.0 (9), 247.0 (4), 246.0 (3), 167.0 (3), 124.1 (8), 83.0 (9), 44.0 (100), 43.0 (14).

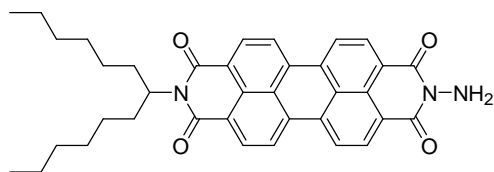
#### HRMS (C<sub>24</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):

Ber.  $m/z$ : 406.0590;

Gef.  $m/z$ : 406.0572

$\Delta$  = 1.8 mmu.

#### 4.6.21 2-(1-Hexylheptyl)-9-aminoanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (22)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 1-Hexylheptylamin (2.06 g, 10.3 mmol) und 9-Amino-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**21**, 3.00 g, 7.38 mmol) in 32 g Imidazol auf 110°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch die Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff dadurch ausgefällt. Der Niederschlag wird am nächsten Tag über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan und anschließend Dichlormethan/Ethanol 20:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als dritte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 1.02 g (24 %) dunkelroter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 250°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1):** 0.29

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3345 w, 3263 w, 2922 s, 2853.5 s, 1692 s, 1651 s, 1594 s, 1578 m, 1543 m, 1466 w, 1436 w, 1405 m, 1378 w, 1347 s, 1305 w, 1249 s, 1199 w, 1173 m, 1112 m, 961 w, 903 w, 850 m, 806 m, 754 w, 734 m, 617 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.83 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 6.6 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.16 - 1.38 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.91 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.18 - 2.30 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 5.16 - 5.23 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 8.63 - 8.81 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

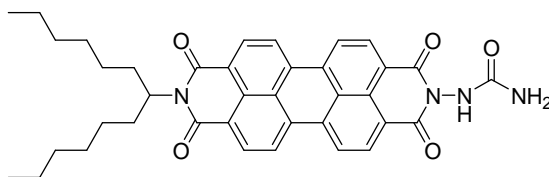
**HRMS (C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>):**

Ber.  $m/z$ : 587.2784;

Gef.  $m/z$ : 587.2790

$\Delta$  = 0.6 mmu.

**4.6.22 [9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]harnstoff (23)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird eine Lösung aus 9-Amino-2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9*def*;6,5,10*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**22**, 100 mg, 170  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL Chloroform auf 0°C gekühlt und unter Rühren mit Kaliumcyanat (28.0 mg, 340  $\mu\text{mol}$ ) sowie Essigsäure (20.0 mg, 340  $\mu\text{mol}$ ) und einer Spatelspitze Tetraethylammoniumbromid versetzt. Die Lösung wird 2 Stunden bei 0°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 72 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der feste Rückstand mit Chloroform aufgenommen und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wird nach 1 Stunde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 und anschließend Chloroform/Ethanol 10:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als vierte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 670 mg (59 %) hellroter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1):** 0.20

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3450 m, 3342 m, 2924 s, 2855 s, 1699.6 s, 1652 s, 1592 s, 1576 s, 1506.0 m, 1456 m, 1433 w, 1403 m, 1377 m, 1341 s, 1303 m, 1248 s, 1198 m, 1172 s, 1105 m, 1050 w, 964 w, 851.5 w, 808 m, 741 w, 658  $\text{cm}^{-1}$  w.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.18 - 1.37 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.83 - 1.91 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.19 - 2.27 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 3.88 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 5.14 - 5.20 (m, 1 H, α-CH), 5.30 (s, 1 H, NH), 8.61- 8.71 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.7, 27.0, 29.3, 31.9, 32.5, 55.1, 122.7, 122.9, 123.4, 123.8, 123.9, 126.5, 126.8, 126.9, 129.6, 131.4, 132.1, 132.3, 132.4, 134.4, 135.6, 135.8, 154.4, 155.7, 162.1, 162.7 ppm.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 458 (17040), 489 (45140), 525 nm (73530).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $I_{rel}$ ) = 536 (1.00), 578 (0.54), 627 nm (0.15).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

(CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{ex}$  = 488 nm,  $E_{488\text{ nm}}$  = 0.0268 cm<sup>-1</sup>, Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

**HRMS (C<sub>38</sub>H<sub>39</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>):**

Ber.  $m/z$ : 631.2920;

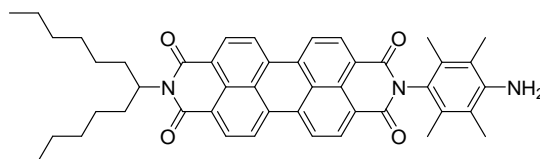
Gef.  $m/z$ : 631.2937  $\Delta$  = 1.7 mmu.

**C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (630.73):**

Ber. C 72.36 H 6.07 N 8.88;

Gef. C 71.87 H 6.07 N 8.65.

#### 4.6.23 9-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (24)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) sowie Lichtausschluss werden 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (430 mg, 2.61 mmol) und 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 1.00 g, 1.74 mmol) in Imidazol auf 105°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Anschließend wird das Produkt durch Zugabe von 200 mL Eisessig/Salzsäure 1:1 ausgefällt. Der Niederschlag wird nach 1 Stunde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels MPLC an Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 als Laufmittel und einer Flussrate von 10 mL min<sup>-1</sup>. Das Produkt wird als nicht fluoreszierende Bande erhalten.

**Ausbeute:** 290 mg (23 %) dunkelroter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 250°C

**R<sub>f</sub> (Kieselgel, Chloroform / Ethanol 50:1 ):** 0.15

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3478 w, 3392 w, 2923 s, 2854 m, 1696 s, 1653 s, 1592 s, 1576 s, 1506 w, 1456 w, 1431 w, 1404 m, 1346 m, 1326 s, 1249 s, 1173 w, 1106 w, 962 w, 854 w, 839 w, 809 w, 746 w, 671 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.18 - 1.39 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.92 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.06 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.21 - 2.31 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 3.72 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 5.15 - 5.23 (m, 1 H, α-CH), 8.61 - 8.82 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 14.2, 15.1, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.8, 123.1, 123.3, 123.4, 126.5, 126.8, 129.6, 130.1, 131.2, 132.0, 134.5, 135.1, 163.4, 163.6, 164.6 ppm.

**MS ( $\text{DEI}^+/\text{70 eV}$ ):**

$m/z$  (%): 721.3 (15), 720.37 (55) [ $M\text{H}^+$ ], 719.37 (100) [ $M^+$ ], 539.2 (13), 538.2 (34), 537.2 (21) [ $M\text{H}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{28}$ ], 522.1 (9), 520.1 (9), 519.1 (8), 506.1 (10), 505.1 (19), 504.1 (7), 477.1 (6), 391.1 (16), 390.1 (6) [ $M\text{H}^+ - \text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{N}$ ], 373.1 (13), 346.1 (8), 345.1 (9), 164.0 (9), 148.0 (13), 147.0 (35), 146.0 (7), 69.0 (8), 55.0 (14), 41.0 (6).

**HRMS ( $\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ ):**

Ber.  $m/z$ : 719.3723;

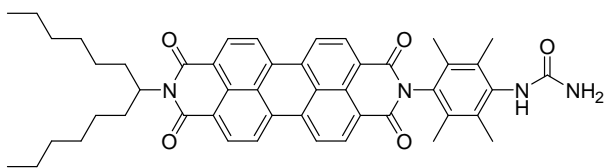
Gef.  $m/z$ : 719.3683  $\Delta$  = 4.0 mmu.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 459 (0.20), 490 (0.59), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490\text{ nm}}$  = 0.0174  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 0.04.

**4.6.24 {4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl}harnstoff (25)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird eine Lösung aus 9-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-5,10c-dihydroanthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**24**, 200 mg, 270  $\mu\text{mol}$ ) in 40 mL Chloroform auf 0°C gekühlt und unter Rühren mit Kaliumcyanat (44.0 mg, 540  $\mu\text{mol}$ ), Essigsäure (32.0 mg, 540  $\mu\text{mol}$ ) und einer Spatelspitze Tetraethylammoniumbromid versetzt. Die Lösung wird 2 Stunden bei 0°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 72 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, und der feste Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Das Produkt wird dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wird nach 1 Stunde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 20:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als fünfte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 80.0 mg (38 %) hellroter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.32

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3340 w, 2924 s, 2854 m, 1694 s, 1655 s, 1592 s, 1577 s, 1506 w, 1456 w, 1432 w, 1404 m, 1343 s, 1321 s, 1250 s, 1174 w, 1124 w, 963 w, 850 w, 809 m, 746 w, 669  $\text{cm}^{-1}$  w.

**$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.9 Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.32 - 1.41 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.79 - 1.94 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.09 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.18 - 2.30 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.33 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 4.67 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 5.12 - 5.25 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 6.04 (s, 1 H, NH), 8.54 - 8.87 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 15.3, 15.4, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 122.8, 123.0, 123.5, 124.4, 126.4, 126.8, 129.6, 130.2, 131.3, 132.2, 133.0, 134.2, 134.6, 135.6, 163.0, 163.5 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 460 (18970), 491 (49010), 527 nm (80290).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 536 (1.00), 579 (0.55), 627 nm (0.14).

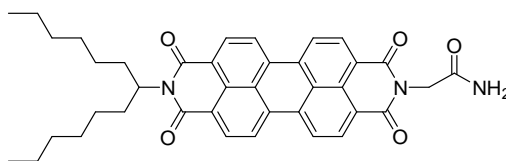
**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 491 nm,  $E_{491 \text{ nm}}$  = 0.0191  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 0.90.

<b>HRMS (<math>\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_5</math>):</b>	Ber.	$m/z$ : 762.3781;		
	Gef.	$m/z$ : 762.3802	$\Delta$ = 2.1 mmu.	
<b><math>\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_5</math> (762.9):</b>	Ber.	C 75.57	H 6.61	N 7.34;
	Gef.	C 75.35	H 6.70	N 6.95.



**4.6.25 2-{9-(1-Hexylheptyl)1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl}acetamid (26)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden Glycinamidhydrochlorid (96.0 mg, 1.30 mmol) und 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 250 mg, 436  $\mu$ mol) in 5 g Imidazol auf 110°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch die Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff dadurch ausgefällt. Der Niederschlag wird am nächsten Tag über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan und anschließend Dichlormethan/Ethanol 20:1. Das Produkt wird als dritte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 136 mg (49 %) dunkelroter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.20

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3431 m, 3357 w, 2924 s, 1685 s, 1647 s, 1592 s, 1576 s, 1506 w, 1435 w, 1403 m, 1332 s, 1249 m, 1172 m, 1130 w, 1107 w, 1018 w, 985 w, 861 w, 809 m, 746  $\text{cm}^{-1}$  m.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.9 Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.18 - 1.39 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.83 - 1.90 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.20 - 2.29 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 4.94 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.15 - 5.21 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 5.75 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 8.61 - 8.73 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta = 14.4, 22.6, 23.3, 26.9, 29.1, 31.7, 32.4, 43.0, 123.3, 124.5, 124.7, 126.4, 126.5, 129.4, 131.6, 134.6, 134.9, 135.3, 163.2, 169.1, 179.1$  ppm.

**MS ( $\text{DEI}^+/\text{70 eV}$ ):**

$m/z$  (%): 630.3 (16) [ $MH^+$ ], 629.3 (41) [ $M^+$ ], 573.3 (14) [ $MH^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{NO}$ ], 572.3 (32) [ $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{NO}$ ], 449.1 (13), 448.1 (39), 447.1 (59), 402.9 (30), 401.9 (21), 391.1 (18), 390.1 (69), 389.1 (100), 245.3 (28), 125.1 (14), 111.0 (18), 97.0 (32), 85.0 (25), 83.0 (24).

**HRMS ( $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5$ ):** Ber.  $m/z$ : 630.2890;

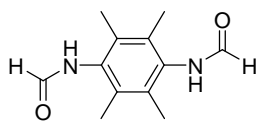
Gef.  $m/z$ : 629.2897  $\Delta = 0.7$  mmu.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 461 (0.19), 491 (0.59), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 534 (1.00), 577 (0.52), 630 nm (0.13).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 488$  nm,  $E_{488\text{ nm}} = 0.02551\text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ ): 1.00.

**4.6.26 N-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)formamid (27)**

2,3,5,6-Tetramethylphenyl-1,4-diamin (821 mg, 5.00 mmol) wird in wasserfreier Ameisensäure (4.60 mL, 124 mmol) bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden auf 110°C erhitzt und anschließend weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das kristalline Produkt wird in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknet und dabei in Form farbloser Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 1.01 g (92 %)

**Schmelzpunkt:** > 300°C

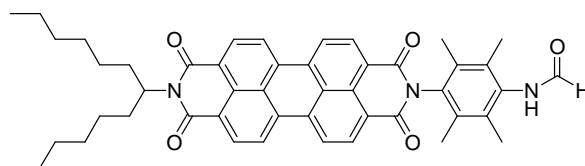
**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3228 s, 2915 m, 1644 s, 1515 s, 1432 m, 1379 s, 1271 w, 11257 w, 1188 s, 1029 w, 898 w, 782 w, 720 cm<sup>-1</sup> w.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

*m/z* (%): 221.4 (17) [*MH*<sup>+</sup>], 220.4 (100) [*M*<sup>+</sup>], 205.3 (4), 192.3 (7) [*MH*<sup>+</sup> - CHO], 191.3 (32) [*M*<sup>+</sup> - CHO], 177.3 (4) [*MH*<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>NO], 176.3 (7) [*M*<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>NO], 175.3 (14), 173.3 (5), 164.3 (6), 163.3 (25) [*MH*<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], 160.3 (5), 149.3 (4), 148.3 (4), 147.3 (10), 146.3 (9), 136.3 (4), 134.2 (5), 132.2 (5), 131.2 (4), 121.2 (5), 120.2 (7), 119.2 (4), 106.2 (4), 91.1 (4).

**4.6.27 *N*-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2yl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl}formamid (28)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird *N*-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)formamid (**27**, 830 mg, 3.76 mmol) und 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyran[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 830 mg, 1.45 mmol) in 10 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch die Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff dadurch ausgefällt. Der Niederschlag wird am nächsten Tag über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 15:1 als Laufmittel. Anschließend wird das Produkt erneut einer säulenchromatographischen Aufarbeitung über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 Laufmittel unterzogen. Das Produkt wird als dritte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 190 mg (17 %) hellroter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 250°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1):** 0.33

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3312 w, 2923 m, 2855 m, 1695 s, 1657 s, 1530 s, 1578 w, 1432 w, 1404 m, 1343 s, 1321 s, 1250 m, 1041 m, 809 m, 748 w, 670 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.81 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.14 - 1.38 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.80 - 1.92 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.10 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.17 - 2.30 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 5.12 - 5.23 (m, 1 H, α-CH), 8.50 (s, 1 H, CHO), 8.67 - 8.82 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.3, 15.5, 16.2, 22.8, 27.1, 29.4, 29.9, 31.9, 32.6, 55.0, 123.1, 123.3, 123.6, 123.7, 126.6, 127.1, 129.8, 130.4, 131.4, 132.3, 132.8, 133.0, 133.2, 133.6, 134.5, 135.6, 135.8, 159.6, 163.1, 165.3 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$  = 461 (17600), 491 (49420), 527 nm (81020).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}})$  = 535 (1.00), 577 (0.52), 627 nm(0.13).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 489 nm,  $E_{489\text{ nm}}$  = 0.0267  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

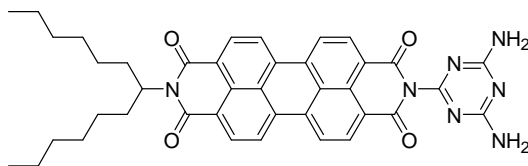
**HRMS ( $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_5$ ):**

Ber.	$m/z$ : 748.3672;	
Gef.	$m/z$ : 748.3701	$\Delta$ = 2.9 mmu.

**$\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_5$  (747.9):**

Ber.	C 77.08	H 6.60	N 5.62;
Gef.	C 76.54	H 6.72	N 5.73.

**4.6.28 2-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (29)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 0.50 g, 0.87 mmol) und [1,3,5]Triazin-2,4,6-triamin (0.40 g, 4.35 mmol) in 7 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 3 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 20:1 und anschließend Chloroform/Ethanol 8:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als vierte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 225 mmol (38 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1): 0.22**

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3349 w, 3210 w, 2952 m, 2924 s, 2855 m, 1694 s, 1650 s, 1591 s, 1578 s, 1529 w, 1453 w, 1431 m, 1403 m, 1367 m, 1354 w, 1338 s, 1253 s, 1209 w, 1175 m, 1128 w, 1105 w, 966 m, 853 m, 808 s, 802 s, 746 s, 699 w, 625 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.83 (t, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 6.9 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.14 - 1.39 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.81 - 1.94 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.18 - 2.30 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 5.10 - 5.28 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 5.45 (s, 4 H, 2 NH<sub>2</sub>), 8.56 - 8.78 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

$m/z$  (%): 682.3 (19) [ $MH^+$ ], 681.3 (42) [ $M^+$ ], 501.1 (17), 500.1 (50), 499.1 (100) [ $M^+ - C_{13}H_{26}$ ], 471 (10), 403 (6), 392.1 (14), 391.1 (43), 390.0 (74) [ $M^+ - C_{16}H_{30}N_5$ ], 126.1 (14), 125.1 (5), 97.1 (11), 83.1 (11), 82.1 (5), 81.1 (9), 71.1 (12), 70.1 (9), 69.1 (19), 57.1 (28), 56.1 (8), 55.0 (24), 44.0 (64), 43.0 (5), 41.1 (19).

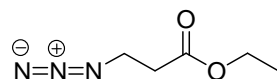
**HRMS (C<sub>40</sub>H<sub>39</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>):**Ber.  $m/z$ : 681.3064;Gef.  $m/z$ : 681.3055 $\Delta$  = 0.9 mmu.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $E_{rel}$ ) = 460 (0.20), 490 (0.58), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $I_{rel}$ ) = 535 (1.00), 577 (0.51), 626 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

(CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{ex}$  = 490 nm,  $E_{490\text{ nm}}$  = 0.01268 cm<sup>-1</sup>, Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

**4.6.29 3-Azidopropionsäureethylester (30)**

3-Bromopropionsäureethylester (4.00 g, 22.1 mmol) in 20 mL Dimethylsulfoxid wird mit Natriumazid (4.70 g, 72.2 mmol) versetzt und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend dreimal gegen je 200 mL Diethylether/Wasser 1:1 ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Grobvakuum entfernt und das Produkt über eine fraktionierte Destillation im Feinvakuum erhalten.

**Ausbeute:** 1.20 g (38 %) farbloses Öl

**Sdp.:** 38°C,  $9 \times 10^{-3}$  mbar

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2985 w, 2941 w, 2910 w, 2069 s, 1731 s, 1448 w, 1396 w, 1377 m, 1355 w, 1393 m, 1215 m, 1177 s, 1114 w, 1097 w, 1062 w, 1025 m, 962 w, 913 w, 895 w, 856 w, 834 w, 791 w, 652  $\text{cm}^{-1}$  w.

 **$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 1.25 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.55 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 3 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.54 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 3 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.16 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.1, 33.9, 46.7, 60.8, 170.8 ppm.

**MS ( $\text{DEI}^+$ /70 eV):**

$m/z$  (%): 144.0 (2) [ $M\text{H}^+$ ], 115.1 (1) [ $M^+ - \text{N}_2$ ], 99.0 (2), 98.0 (66), 89.0 (2), 88.0 (65), 87.0 (3), 86.0 (1), 73.0 (2) [ $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$ ], 70.0 (12), 69.0 (2), 68.0 (1), 61.0 (29), 60.0 (100), 59.0 (3), 56.0 (11), 55.0 (6), 44.9 (13), 43.9 (2), 42.9 (35), 41.7 (67), 40.4 (11).

**HRMS ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ ):**

Ber.  $m/z$ : 143.0695;

Gef.  $m/z$ : 143.0640

$\Delta$  = 5.5 mmu.

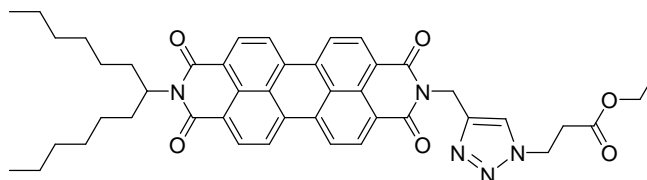
 **$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$  (143.1):**

Ber. C 41.95 H 6.34 N 29.36;

Gef. C 41.67 H 6.37 N 28.98.



**4.6.30 3-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-ylmethyl]-4,5-dihydro[1,2,3]triazol-1-yl}propionsäureethylester (31)**



2-(1-Hexylheptyl)-9-prop-2-ynylanthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**17**, 250 mg, 0.41 mmol) wird in 20 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit 3-Azidopropionsäureethylester (**30**, 300 mg, 2.10 mmol), Diisopropylethylamin (271 mg, 2.10 mmol) sowie Kupfer(I)iodid (470 mg, 2.47 mmol) versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Kupferiodid abfiltriert und gründlich mit Chloroform gewaschen. Das Lösemittel wird im Grobvakuum entfernt und das Rohprodukt erneut in Chloroform aufgenommen. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 30:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als dritte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 160 mg (52 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** 220°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 15:1):** 0.22

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2924 m, 2855 m, 1737 w, 1695 s, 1655 s, 1593 s, 1578 m, 1506 w, 1433 m, 1403 s, 1378 w, 1353 m, 1335 s, 1250 m, 1172 m, 1125 w, 1106 w, 1078 w, 1020 w, 981 w, 861 w, 808 s, 795 w, 754 m, 739 m, 722 w, 621 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.17 - 1.39 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.25 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1.83 - 1.91 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.20 - 2.29 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 3.00 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 4.16 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.36 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO) 5.14 - 5.22 (m 1 H, α-CH), 5.45 (s, 1 H, NCH<sub>2</sub>), 8.54 (s, 1 H, CH<sub>triazol</sub>), 8.45 - 8.70 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 14.1, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 34.0, 35.9, 46.1, 54.8, 61.2, 78.8, 122.9, 123.2, 126.3, 126.5, 129.5, 126.6, 131.8, 134.3, 134.9, 146.8, 163.2, 169.9 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

$m/z$  (%): 753.3 (3) [ $M^+$ ], 626.3 (6) [ $MH^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$ ], 625.3 (13) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$ ], 573.3 (11) [ $MH^+ - \text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3$ ], 572.3 (30) [ $M^+ - \text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3$ ], 555.2 (4), 456.1 (3), 445.1 (8), 444.1 (27), 443.1 (44), 417.1 (3), 415.1 (3), 404.1 (3), 403.1 (6), 393.1 (3), 392.1 (19), 391.1 (100), 390.1 (17), 374.1 (4), 373.1 (8), 362.1 (3), 347.1 (3), 346.1 (6), 345.1 (11), 320.1 (4), 319.1 (3), 302.1 (3), 289.1 (3), 275.1 (3), 69.1 (4), 55.1 (9), 55.0 (5), 42.9 (5), 40.7 (6).

**HRMS ( $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{N}_5\text{O}_6$ ):**

Ber.  $m/z$ : 753.3526;

Gef.  $m/z$ : 753.3539

$\Delta$  = 1.3 mmu.

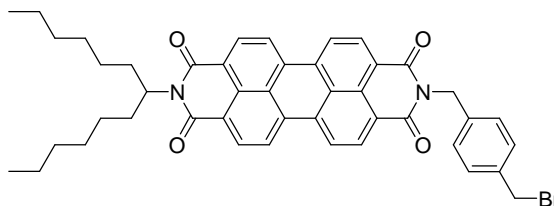
**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 459 (0.19), 490 (0.57), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (1.00), 576 (0.50), 626 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490 \text{ nm}}$  = 0.01458  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

#### 4.6.31 2-(4-Bromomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (32)



2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-hydroxymethylbenzyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**17**, 1.70 g, 2.45 mmol) und Tetrabrommethan (1.75 g 5.27 mmol) werden in 20 mL Dichlormethan suspendiert. Anschließend wird Innerhalb von 5 min Triphenylphosphin (970 mg, 3.69 mmol) portionsweise zugegeben, wobei sich das trübe Reaktionsgemisch tiefrot färbt. Nach 15 min wird die Reaktion durch Zugabe von 15 mL Methanol abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 50:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als erste Bande eluiert.

**Ausbeute:** 1.50 g (81 %) roter Feststoff

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Methanol 90:1):** 0.28

**Schmelzpunkt:** > 250°C

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2953 m, 2924 s, 2855 m, 1697 s, 1648 s, 1593 s, 1577 m, 1506 w, 1466 w, 1436 w, 1404 m, 1339 s, 1251 m, 1169 m, 1131 w, 989 w, 850 w, 810 m, 762 w, 750 w, 740 w, 652 w, 614 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.80 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.16 - 1.36 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.87 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.19 - 2.26 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 4.44 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 5.14 - 5.19 (m 1 H,  $\alpha$ -CH), 5.40 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 7.33 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 8.3 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.54 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 8.3 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>) 8.60 - 8.71 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 59.0, 65.1, 123.0, 123.1, 123.3, 126.5, 126.6, 127.2, 129.3, 129.5, 129.6, 131.7, 135.0, 136.5, 140.2, 163.4 ppm.

**MS ( $\text{DEI}^+/\text{70 eV}$ ):**

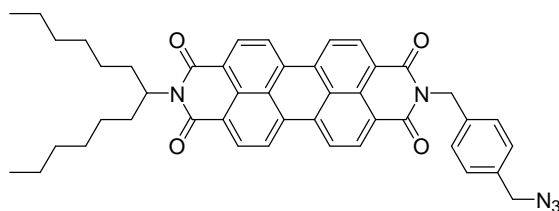
$m/z$  (%): 755.2 (3) [ $M\text{H}^+$ ], 754.2 (7) [ $M^+$ ], 678.3 (4), 677.3 (18), 676.3 (36) [ $M\text{H}^+ - \text{Br}$ ], 675.3 (5) [ $M^+ - \text{Br}$ ], 659.3 (5), 576.0 (2), 575.0 (5), 574.0 (7), 573.0 (6), 572.0 (6), 507.1 (3), 497.1 (3), 496.1 (15), 495.1 (51), 494.1 (100), 493.1 (22), 478.1, (2), 477.1 (5), 391.1 (4), 376.1 (3), 375.1 (7), 374.1 (19), 373.1 (10), 347.1 (5), 346.1 (18), 345.1 (4), 247.6 (2), 247.0 (2), 105.1 (3), 103.1 (3), 69.1 (3), 55.1 (7), 42.8 (3), 40.7 (3).

**HRMS ( $\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}$ ):** Ber.  $m/z$ : 754.2406;

Gef.  $m/z$ : 754.2382

$\Delta$  = 2.4 mmu.

**4.6.32 2-(4-Azidomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (33)**



2-(4-Bromomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**32**, 1.40 g, 1.85 mmol) wird in 100 mL Dimethylformamid gelöst und mit Natriumazid (240 mg, 3.71 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 80°C erhitzt und 2 Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 150 mL Wasser abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet.

**Ausbeute:** 1.29 g (92 %) roter Feststoff

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Methanol 90:1):** 0.28

**Schmelzpunkt:** > 250°C

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3386 w, 3340 w, 3308 w, 3079 w, 2955 m, 2923 s, 2855 m, 2203 w, 2100 s, 1964 w, 1929 w, 1694 s, 1648 s, 1593 s, 1577 m, 1507 w, 1482 w, 1458 w, 1436 m, 1424 w, 1403 m, 1379 w, 1337 s, 1301 m, 1249 m, 1196 w, 1172 m, 1108 w, 984 w, 848 w, 809 m, 771 w, 743 w, 627 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**

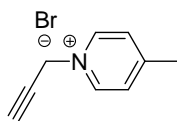
$\delta$  = 0.82 (t, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 7.0 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.16 - 1.37 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.82 - 1.90 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.20 - 2.27 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 4.29 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 5.14 - 5.22 (m 1 H,  $\alpha$ -CH), 5.42 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 7.33 (d, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 8.4 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.54 (d, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>) 8.63 - 8.74 ppm (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.5, 54.7, 65.1, 123.0, 123.1, 123.4, 126.6, 126.7, 127.2, 129.3, 129.5, 129.6, 131.7, 135.0, 136.5, 140.2, 163.4 ppm.

**MS ( $\text{DEI}^+$ /70 eV):**

$m/z$  (%): 718.2 (4) [ $MH^+$ ], 717.2 (12) [ $MH^+$ ], 677.9 (22), 676.9 (24) [ $MH^+ - \text{N}_3$ ], 508.3 (23), 507.3 (40), 506.3 (28), 505.3 (35), 496.3 (17), 495.3 (46), 494.3 (51), 392.2 (15), 391.2 (56), 390.2 (100), 374.2 (31), 373.2 (18), 346.2 (37), 97.1 (16), 83.1 (25), 70.1 (24), 69.1 (59), 57.1 (21), 56.1 (26), 55.1 (52), 44.0 (33), 43.1 (27), 41.1 (30).

4.6.33 4-Methyl-1-prop-2-ynylpyridiniumbromid (**34**)

Zu einer Lösung aus 4-Picolin (1.5 g, 16.1 mmol) in 5 mL Acetonitril wird bei Raumtemperatur frisch destilliertes Propargylbromid (3.3 g, 27.7 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden gerührt, wobei ein kristalliner Niederschlag anfällt. Dieser wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit eisgekühltem Acetonitril gewaschen und in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknet. **34** wird dabei in Form gelblicher Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 3.30 g (96 %) gelbliche Nadeln

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 3.32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.03 (t,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{acetylen}}$ ), 5.57 (t,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 8.02 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.87 ppm (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**MS ( $\text{DEI}^+ / 70$  eV):**

$m/z$  (%): 210.9 (1) [ $M^+$ ], 207.0 (2), 199.9 (2), 133.1 (2), 132.1 (3), 131.1 (10), 130.1 (6), 120.9 (5), 119.9 (5), 118.9 (6), 117.9 (4), 103.1 (1), 94.1 (6), 93.1 (100), 92.1 (29), 91.1 (2), 81.9 (12), 80.9 (5), 79.9 (12), 78.9 (4), 78.0 (3), 77.0 (1), 69.0 (2), 67.0 (6), 66.0 (27), 65.0 (17), 64.0 (1), 58.0 (6), 63.0 (4), 62.0 (1), 54.0 (4), 53.0 (3), 52.0 (1), 50.0 (3), 43.9 (15), 43.0 (7), 41.0 (1).

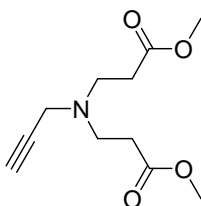
**HRMS ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_1\text{Br}$ ):**

Ber.  $m/z$ : 210.9997;

Gef.  $m/z$ : 210.9986

$\Delta$  = 1.1 mmu.

## 4.6.34 3-[(2-Methoxycarbonylethyl)prop-2-ynylamino]propionsäuremethylester (35)



Zu einer Lösung aus Propagylamin (1.50 g, 27.3 mmol) in 80 mL Methanol wird bei 0°C innerhalb einer Stunde eine Lösung aus frisch destilliertem Methylacrylat in 20 mL Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel im Grobvakuum entfernt, wobei das Produkt als gelbliches Öl erhalten wird.

**Ausbeute:** 5.15 g (83 %) gelbliches Öl

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3277 w, 2954 w, 2846 w, 1731 s, 1436 m, 1360 w, 1330 w, 1258 m, 1195 s, 1172 s, 1121 m, 1045 w, 1013 w, 901 w, 843 w, 654 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 2.15 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, HCCH<sub>2</sub>), 2.40 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, 2 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2.78 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, 2 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 3.36 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, 2 HCCH<sub>2</sub>), 3.61 ppm (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 32.8, 41.8, 48.9, 51.5, 73.2, 78.0, 172.6 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

*m/z* (%): 228.1 (2) [*MH*<sup>+</sup>], 227.1 (6) [*M*<sup>+</sup>], 202.1 (26), 188.1 (7) [*M*<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>], 169.1 (5), 168.1 (48), 156.1 (8), 155.1 (29), 154.1 (100), 153.1 (5), 141.1 (6), 140.1 (64), 116.1 (7), 114.1 (9), 112.1 (60), 108.0 (23), 94.1 (18), 87.0 (44), 84.0 (8), 82.1 (21), 80.0 (16), 68.0 (26), 67.0 (7), 66.0 (23), 59.0 (50), 56.0 (9), 55.0 (17), 54.0 (9), 45.0 (40), 42.0 (29), 41.0 (12) [*MH*<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>].

**HRMS (C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>):**

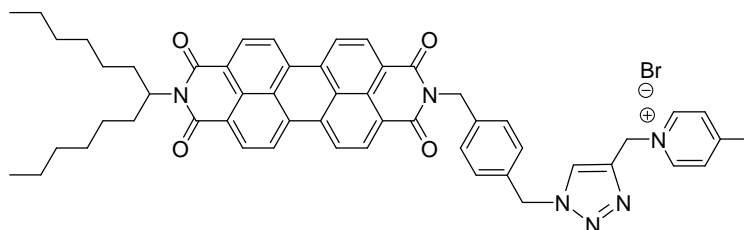
Ber. *m/z*: 227.1158;

Gef. *m/z*: 227.1141

$\Delta$  = 1.7 mmu.



**3.6.35 1-(1-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-ylmethyl]benzyl}-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)-4-methylpyridiniumbromid (36)**

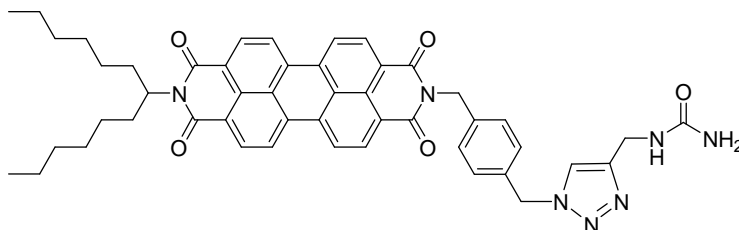


2-(4-Azidomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**33**, 100 mg, 0.14 mmol) wird in 20 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit 4-Methyl-1-prop-2-ynylpyridiniumbromid (**34**, 148 mg, 0.69 mmol), Diisopropylethylamin (89 mg, 0.69 mmol) sowie Kupfer(I)iodid (159 mg, 0.83 mmol) versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Kupferiodid abfiltriert und gründlich mit Chloroform gewaschen. Das Lösemittel wird im Grobvakuum entfernt und das Rohprodukt erneut in Chloroform aufgenommen. Dabei zeigt sich, dass der Farbstoff in den gängigen organischen Lösemitteln nicht löslich ist und deshalb nicht weiter aufgearbeitet wurde. Das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum des Rohprodukts ist allerdings ein Indiz für den Perylenfarbstoff **36**.

**HRMS (C<sub>54</sub>H<sub>53</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br):** Ber.  $m/z$ : 849.4128;

Gef.  $m/z$ : 849.4136  $\Delta = 1.8$  mmu.

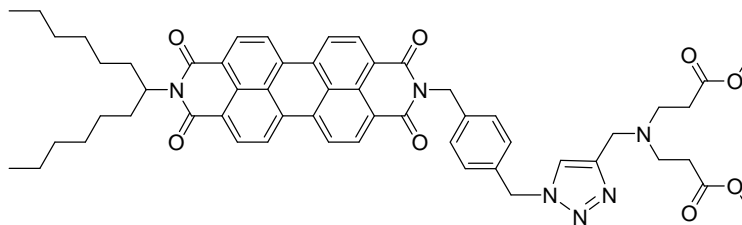
**4.6.36 (1-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*; 6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-ylmethyl]benzyl}-1*H*-[1,2,3]triazol-4-ylmethyl)-harnstoff (37)**



2-(4-Azidomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**33**, 300 mg, 0.42 mmol) wird in 20 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit Ethinylharnstoff (206 mg, 2.10 mmol), Diisopropylethylamin (271 mg, 2.10 mmol) sowie Kupfer(I)iodid (470 mg, 2.47 mmol) versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Kupferiodid abfiltriert und gründlich mit Chloroform gewaschen. Das Lösemittel wird im Grobvakuum entfernt und das Rohprodukt erneut in Chloroform aufgenommen. Dabei zeigt sich, dass die Löslichkeit des Farbstoffs nur gering ist, was eine Aufarbeitung schwierig gestaltet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 30:1 als Laufmittel. Das dabei erhalten Produktgemisch wird anschließend wiederholt über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 10:1 als Laufmittel aufgearbeitet, kann aber nicht vollständig isoliert werden, da größere Mengen an verschiedenen Nebenprodukten bei der Reaktion gebildet werden, welche einen fast identischen  $R_f$ -Wert aufweisen. Das Signal des Moleküls in einem hochaufgelösten Massenspektrum des so isolierten Produktgemisches ist jedoch ein Indiz für den Perylenfarbstoff **37**.

<b>HRMS (C<sub>49</sub>H<sub>50</sub>N<sub>7</sub>O<sub>5</sub>):</b>	Ber.	$m/z$ : 815.3795;	
	Gef.	$m/z$ : 815.3769	$\Delta = 2.6$ mmu.

**4.6.37 3-[(1-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra-[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-ylmethyl]benzyl}-1*H*-[1,2,3]-triazol-4-ylmethyl)-(2-methoxycarbonylethyl)amino]propionsäuremethylester (38)**



2-(4-Azidomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**33**, 300 mg, 0.42 mmol) wird in 20 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit 3-[(2-Methoxycarbonylethyl)prop-2-ynylamino]propionsäuremethylester (**35**, 480 mg, 2.10 mmol), Diisopropylethylamin (271 mg, 2.10 mmol) sowie Kupfer(I)iodid (470 mg, 2.47 mmol) versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Kupferiodid abfiltriert und gründlich mit Chloroform gewaschen. Das Lösemittel wird im Grobvakuum entfernt und das Rohprodukt erneut in Chloroform aufgenommen. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 30:1 als Laufmittel.

**Ausbeute:** 160 mg (40 %) roter Feststoff

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 15:1):** 0.22

**Schmelzpunkt:** 190°C

**HRMS (C<sub>56</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>):** Ber. *m/z*: 944.4473;  
Gef. *m/z*: 944.4469  $\Delta$  = 1.4 mmu.

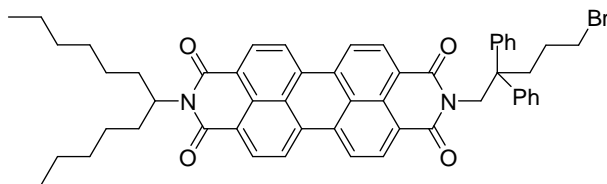
**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 460 (0.19), 491 (0.58), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $I_{rel}$ ) = 535 (1.00), 578 (0.51), 626 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

(CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{ex}$  = 490 nm,  $E_{490\text{ nm}}$  = 0.01299 cm<sup>-1</sup>, Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

**4.6.38 2-(5-Bromo-2,2-diphenylpentyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (39)**



2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-hydroxy-2,2-diphenylpentyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**16**, 450 mg, 0.56 mmol) und Tetrabrommethan (1.85 g 5.59 mmol) werden in 10 mL Dichlormethan suspendiert. Anschließend wird innerhalb von 10 min Triphenylphosphin (1.03 g, 3.91) portionsweise zugegeben, wobei sich das trübe Reaktionsgemisch tiefrot färbt. Nach 15 min wird die Reaktion durch Zugabe von 15 mL Methanol abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als dritte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 472 mg (97 %) roter Feststoff

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 60:1):** 0.36

**Schmelzpunkt:** 233°C

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2955 m, 2924 s, 2855 m, 1698 s, 1655 s, 1593 s, 1578 m, 1530 w, 1506 w, 1483 w, 1435 w, 1404 m, 1339 s, 1250 m, 1215 w, 1194 w, 1174 m, 1125 w, 1106 w, 1054 w, 1030 w, 1011 w, 974 w, 854 w, 810 s, 769 w, 747 w, 710 m, 700 s, 612 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.83 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.18 - 1.39 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.73 - 1.80 (m, 2 H, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.86 - 1.94 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.15 - 2.21 (m, 2 H, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 2.21 - 2.30 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.40 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>Br), 5.01 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 5.16 - 5.22 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 7.14 - 7.24 (m, 10 H, CH<sub>arom</sub>), 8.31 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.45 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.53 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.58 - 8.70 ppm (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.5, 26.9, 28.2, 29.2, 31.7, 32.2, 34.9, 36.9, 44.9, 51.2, 54.8, 122.7, 123.2, 123.9, 125.9, 127.7, 128.4, 128.6, 129.3, 130.8, 131.6, 133.9, 134.1, 145.7, 163.1, 163.7 ppm.

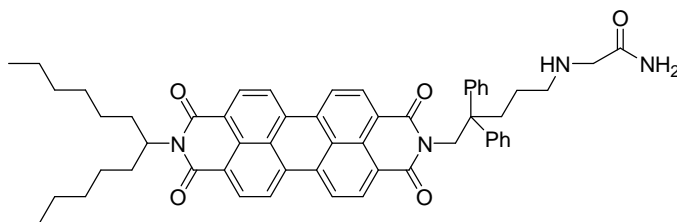
**HRMS (C<sub>54</sub>H<sub>53</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br):** Ber.  $m/z$ : 872.3189;

Gef.  $m/z$ : 872.3157  $\Delta$  = 3.2 mmu.

**C<sub>54</sub>H<sub>53</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br (873.9):** Ber. C 74.22 H 6.11 N 3.21;

Gef. C 74.19 H 6.18 N 3.05.

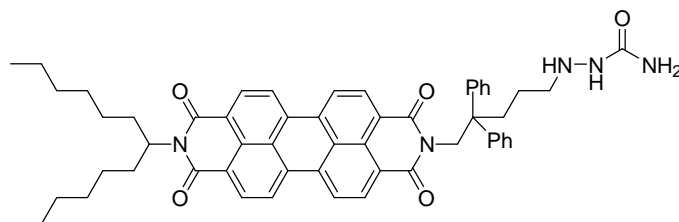
**4.6.39 2-{5-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-4,4-diphenylpentylamino}acetamid (40)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 2-(5-Bromo-2,2-diphenylpentyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**39**, 100 mg, 0.11 mmol) in 15 mL Dimethylpropylenharnstoff gelöst und mit Glycinamidhydrochlorid (50.6 mg, 0.46 mmol) sowie Kaliumcarbonat (63.3 mg, 0.46 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 120°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Die Reaktion wird daraufhin durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Das Rohprodukt wird in 50 mL Chloroform aufgenommen, gegen 100 mL gesättigte Kochsalzlösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 60:1 als Laufmittel. Das dabei erhaltene Produktgemisch wird anschließend erneut über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 80:1 gereinigt. Es ist dabei nicht gelungen, das nur in Spuren entstandene Produkt von den zahlreichen farbigen Nebenprodukten zu isolieren. Das Signal des Moleküliions in einem hochaufgelösten Massenspektrum des so isolierten Produktgemisches ist jedoch ein Indiz für den Perylenfarbstoff **40**.

**HRMS (C<sub>56</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>):** Ber.  $m/z$ : 866.4407;  
 Gef.  $m/z$ : 866.4435  $\Delta$  = 3.2 mmu.

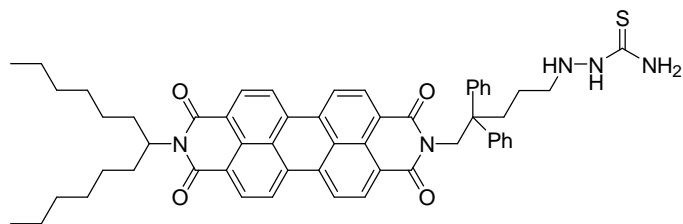
**4.6.40 2-{5-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-4,4-diphenylpentylamino}semicarbazid (41)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 2-(5-Bromo-2,2-diphenylpentyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**39**, 50 mg, 60.0  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Dimethylpropylenharnstoff gelöst und mit Semicarbazidhydrochlorid (17.2 mg, 230  $\mu\text{mol}$ ) sowie Kaliumcarbonat (31.6 mg, 230  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 120°C erhitzt und 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wird daraufhin durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Das Rohprodukt wird in 50 mL Chloroform aufgenommen, gegen 100 mL gesättigte Kochsalzlösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 60:1 und anschließend Chloroform/Ethanol 10:1 als Laufmittel. Das dabei erhaltene Produktgemisch wird daraufhin erneut über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 gereinigt. Es ist dabei nicht gelungen das entstandene Produkt von den zahlreichen farbigen Nebenprodukten zu isolieren. Das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum des so isolierten Produktgemisches ist jedoch ein Indiz für den Perylenfarbstoff **41**.

**HRMS (C<sub>55</sub>H<sub>57</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>):** Ber.  $m/z$ : 867.4360;  
 Gef.  $m/z$ : 867.4369  $\Delta$  = 0.9 mmu.

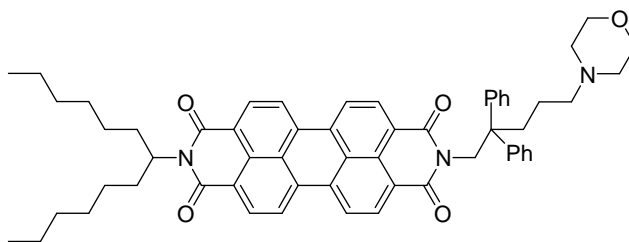
**4.6.41 2-{5-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-4,4-diphenylpentylamino}thiosemicarbazid (**42**)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 2-(5-Bromo-2,2-diphenylpentyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**39**, 50 mg, 60.0  $\mu$ mol) in 10 mL Dimethylpropylenharnstoff gelöst und mit Thiosemicarbazidhydrochlorid (29.2 mg, 230  $\mu$ mol) sowie Kaliumcarbonat (31.6 mg, 230  $\mu$ mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 120°C erhitzt und 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wird daraufhin durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Das Rohprodukt wird in 50 mL Chloroform aufgenommen, gegen 100 mL gesättigte Kochsalzlösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum des so isolierten Produktgemisches zeigt jedoch nicht das Signal des Perylenfarbstoffs **42**. Auch über eine spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts konnte kein Indiz für die Zielverbindung gefunden werden.



**4.6.42 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-morpholin-4-yl-2,2-diphenylpentyl)anthra-[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (43)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 2-(5-Bromo-2,2-diphenylpentyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**39**, 100 mg, 0.11 mmol) in 10 mL Dimethylpropylenharnstoff gelöst und mit frisch destilliertem Morpholin (40.0 mg, 460  $\mu$ mol) sowie Kaliumcarbonat (63.3 mg, 460  $\mu$ mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 120°C erhitzt und 3 Stunden gerührt. Die Reaktion wird daraufhin durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Das Rohprodukt wird in 50 mL Chloroform aufgenommen, gegen 100 mL gesättigte Kochsalzlösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 als Laufmittel. Anschließend wird das Produkt erneut einer säulenchromatographischen Aufarbeitung über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 60:1 Laufmittel unterzogen. Das Produkt wird als dritte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 20 mg (21 %) roter Feststoff

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1):** 0.26

**Schmelzpunkt:** 135°C

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3057 w, 3032 w, 2953 w, 2925 m, 2855 m, 1695 s, 1654 s, 1594 s, 1578 m, 1506 w, 1496 w, 1437 w, 1404 m, 1378 w, 1332 s, 1250 m, 1214 w, 1168 m, 1115 m, 1061 w, 1032 w, 1002 w, 964 w, 915 w, 852 m, 809 s, 780 w, 746 w, 699 s, 646 w, 606  $\text{cm}^{-1}$  m.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 0.83 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.19 - 1.39 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.40 - 1.46 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 - 1.94 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.05 - 2.13 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.30 - 2.32 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.33 - 2.64 (m, 6 H, 3  $\text{CH}_2$ ), 3.64 - 3.92 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.00 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.14 - 5.22 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 7.13 - 7.23 (m, 10 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.25 - 8.69 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 35.5, 40.6, 44.7, 45.7, 51.5, 54.8, 66.4, 67.2, 122.8, 122.9, 123.9, 126.2, 126.4, 127.8, 128.2, 128.4, 128.5, 128.8, 129.4, 130.0, 131.1, 131.7, 134.2, 134.4, 145.8, 163.3, 163.4 ppm.

**HRMS ( $\text{C}_{58}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_5$ ):** Ber.  $m/z$ : 879.4611;

Gef.  $m/z$ : 872.4613  $\Delta$  = 0.2 mmu.

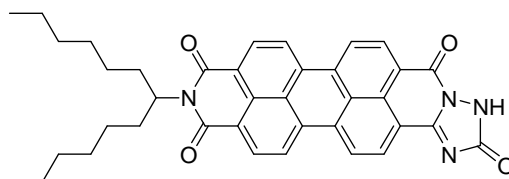
**UV/vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 459 (0.20), 490 (0.60), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 534 (1.00), 577 (0.51), 625 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490\text{ nm}}$  = 0.01438  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 0.93.

**4.6.43 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2,8,10,15(1*H*)-tetraon (47)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Semicarbazidhydrochlorid (196 mg, 1.75 mmol) und 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 500 mg, 872  $\mu\text{mol}$ ) in 5 g Imidazol zwei Stunden auf 110°C erhitzt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 und anschließend Chloroform/Ethanol 20:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert.

**Ausbeute:** 187 mg (35 %) violetter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1):** 0.24

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3262 w, 2954 s, 2920 s, 2851 s, 1763 s, 1696 s, 1655 s, 1529 s, 1505 w, 1455 w, 1397 w, 1376 w, 1353 m, 1336 m, 1319 s, 1295 w, 1259 m, 1210 w, 1176 w, 1095 m, 970 w, 849 w, 806 s, 749 m, 625.3  $\text{cm}^{-1}$  w.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 0.83 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.9 Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.14 - 1.36 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.67 - 1.82 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.03 - 2.21 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.02 - 5.11 (m, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.34 - 8.66 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 9.06 ppm (s, 1 H, NH).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.3, 22.8, 27.1, 29.4, 31.9, 32.5, 55.1, 123.1, 123.3, 123.7, 126.7, 127.1, 129.8, 131.4, 132.4, 133.2, 135.8, 157.9, 163.2, 163.8 ppm.

**HRMS ( $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_4$ ):** Ber.  $m/z$ : 613.2814;

Gef.  $m/z$ : 613.2833  $\Delta$  = 1.9 mmu.

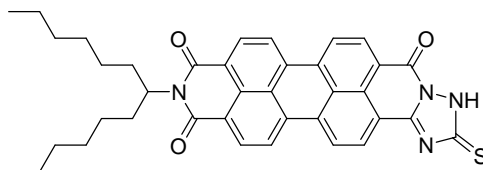
**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 490 (0.29), 518 (0.68), 557 nm (1.00).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (0.05), 571 (1.00), 618 nm (0.55), 680 (0.15).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490\text{ nm}}$  = 0.0068  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 0.95.

**4.6.44 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-thion-8,10,15(1*H*)-trion (48)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Thiosemicarbazidhydrochlorid (470 mg, 3.68 mmol) und 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 1.50 g, 2.61 mmol) in 4 g Imidazol 30 Minuten auf 115°C erhitzt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 50:1 und anschließend Chloroform/Ethanol 25:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert.

**Ausbeute:** 434 mg (29 %) violetter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1):** 0.12

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3067 w, 2954 s, 2924 s, 2854 s, 1695 s, 1658 s, 1591 s, 1575 m, 1556 w, 1502 w, 1450 w, 1393 m, 1376 w, 1353 m, 1334 s, 1316 s, 1294 s, 1241 m, 1220 s, 1176 w, 1150 w, 1129 w, 1096 m, 1038 w, 970 m, 855 m, 807 s, 742 s, 724 w, 626 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.14 - 1.39 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.81 - 1.92 (m, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 2.18 - 2.29 (m, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 5.14 - 5.21 (m, 1H, α-CH), 8.60 - 8.87 ppm (m, 8H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta = 14.1, 22.8, 27.0, 29.3, 31.9, 32.5, 55.3, 123.3, 123.8, 127.0, 127.1, 129.9, 131.2, 132.4, 133.2, 135.8, 160.2, 163.2, 169.8, 188.9$  ppm.

**HRMS ( $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ ):**

Ber.  $m/z$ : 628.2508;

Gef.  $m/z$ : 628.2557  $\Delta = 4.9$  mmu.

**$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$  (628.8):**

Ber. C 72.59 H 5.77 N 8.91 S 5.10;

Gef. C 72.71 H 5.67 N 8.52 S 5.11.

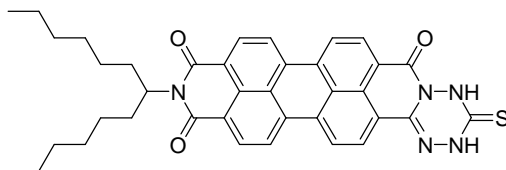
**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 485 (17610), 518 (46500), 557 nm (66760).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (0.10), 572 (1.00), 619 (0.55), 682 nm (0.15).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm,  $E_{490\text{ nm}} = 0.0095\text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ ): 0.93.

**4.6.45 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetrazino[1,6b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-thion-9,11,16(1*H*,3*H*)-trion (49)**



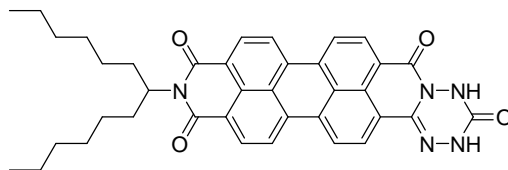
Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Thiocarbohydrazidhydrochlorid (111 mg, 1.05 mmol) und 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 300 mg, 523  $\mu$ mol) in 4 g Imidazol 30 Minuten auf 110°C erhitzt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 60:1. Über eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der isolierten Produktbande konnte gezeigt werden, dass das Reaktionsprodukt nicht stabil ist. Eine vollständige Charakterisierung gelang deshalb nicht, jedoch sind das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum des Rohprodukts und das entsprechende Fragmentierungsmuster ein Indiz für die Struktur.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

*m/z* (%): 643.3 (1) [*M*<sup>+</sup>], 642.3 (2) [*M*<sup>+</sup> - H], 597.3 (4), 596.3 (11), 573.3 (8), 572.3 (22), 468.1 (4), 460.1 (4), 446.0 (6), 429.1 (3), 417.1 (4), 416.1 (10), 415.1 (21), 414.1 (37), 406.1 (4), 405.1 (4), 404.1 (4), 403.1 (6), 392.1 (13), 391.1 (49), 390.1 (100), 389.1 (9), 386.1 (4), 379.0 (5), 377.1 (4), 376.1 (14), 375.1 (8), 374.1 (5), 373.1 (10), 346.1 (7), 345.1 (7), 281.0 (12), 207.0 (12), 83.1 (3), 69.1 (7), 57.1 (5), 57.1 (6), 55.0 (11), 44.0 (6), 43.1 (6), 41.1 (9).

**HRMS (C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S):** Ber. *m/z*: 628.2617;  
Gef. *m/z*: 643.2618  $\Delta$  = 0.1 mmu.

**4.6.46 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetrazino[1,6b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2,9,11,16(1*H*,3*H*)-tetraon (50)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Carbohydrazidhydrochlorid (160 mg, 1.75 mmol) und 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 500 mg, 870  $\mu$ mol) in 5 g Imidazol 1 Stunde auf 110°C erhitzt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol 50:1. Über eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der isolierten Produktbande konnte gezeigt werden, dass das Reaktionsprodukt nicht stabil ist. Eine vollständige Charakterisierung gelang deshalb nicht, jedoch sind das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum des Rohprodukts und das entsprechende Fragmentierungsmuster ein Indiz für die Struktur.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

*m/z* (%): 629.3 (5) [*MH*<sub>2</sub><sup>+</sup>], 628.3 (15) [*MH*<sup>+</sup>], 627.3 (33) [*M*<sup>+</sup>], 613.2 (6), 612.3 (16), 588.3 (16), 587.3 (40), 572.3 (12), 570.3 (7), 447.1 (10), 446.1 (27), 445.1 (30), 432.1 (9), 431.1 (31), 430.1 (81), 407.1 (20), 406.1 (63), 405.1 (100), 404.1 (7), 392.1 (7), 391.1 (34), 390.1 (58), 388.1 (7), 377.1 (11), 376.1 (26), 374.1 (6), 373.1 (8), 362.1 (6), 361.1 (8), 360.1 (6), 346.1 (7), 345.1 (8), 83.1 (6), 69.1 (11), 57.1 (9), 55.1 (16), 44.0 (10), 43.0 (9), 41.0 (11).

**HRMS (C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>):**

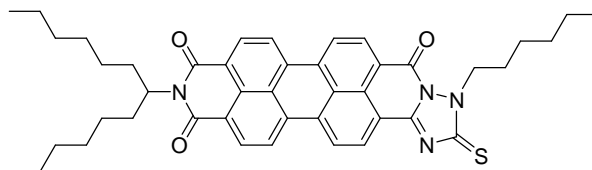
Ber. *m/z*: 627.2846;

Gef. *m/z*: 627.2829

$\Delta$  = 1.7 mmu.



**4.6.47 9-(1-Hexylheptyl)-1-(hexyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-thion-8,10,15-trion (51)**



9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-thion-8,10,15(1*H*)-trion (**48**, 200 mg, 319  $\mu\text{mol}$ ) und 1-Hexylbromid (209 mg, 1.27 mmol) in 15 mL Dimethylformamid werden auf 90°C erhitzt und 1 Stunde gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Triethylamin (128 mg, 1.27 mmol) versetzt, auf 110°C erhitzt und weitere 2 Stunden gerührt. Die Lösung wird daraufhin im Feinvakuum von Triethylamin und Lösemittel befreit und in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird gegen 100 mL 2 M Salzsäure sowie gegen 100 mL Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als erste Bande eluiert.

**Ausbeute:** 64 mg (28 %) violetter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 250°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1):** 0.21

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2955 m, 2922 s, 2854 m, 1694 s, 1658 s, 1614 w, 1593 s, 1574 m, 1556 w, 1502 w, 1451 w, 1432 w, 1412 w, 1396 m, 1378 w, 1354 m, 1337 s, 1320 m, 1297 w, 1246 m, 1230 s, 1198 w, 1176 w, 1149 w, 1128 w, 1106 w, 1037 w, 972 m, 904 w, 871 w, 846 w, 827 w, 807 s, 793 w, 752 w, 749 s, 627  $\text{cm}^{-1}$  w.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 0.80 - 0.94 (m, 9 H, 3  $\text{CH}_3$ ), 1.16 - 1.47 (m, 22 H, 11  $\text{CH}_2$ ), 1.58 - 1.93 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.20 - 2.40 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 4.24 - 4.37 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.15 - 5.30 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.63 - 8.97 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 10.92, 14.0, 16.38, 19.16, 22.9, 23.8, 24.5, 27.4, 29.7, 32.7, 38.7, 54.8, 58.4, 113.1, 123.2, 126.2, 127.7, 128.7, 130.9, 132.3, 136.9, 141.6, 144.8, 155.7, 167.7, 173.5 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

714.3 (13), 713.3 (43) [ $M\text{H}^+$ ], 712.3 (93) [ $M^+$ ], 666.3 (19), 665.3 (40), 652.3 (10), 629.3 (19) [ $M\text{H}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ], 628.3 (37) [ $M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ], 624.3 (8), 623.3 (14), 532.1 (19), 531.1 (39), 530.1 (30), 484.1 (8), 483.1 (25), 460.1 (7), 448.1 (16), 447.1 (53), 446.1 (100), 441.1 (14), 418.0 (7), 415.1 (12), 373.1 (14), 345.1 (7), 55.1 (12).

**HRMS ( $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ ):** Ber.  $m/z$ : 712.3447;

Gef.  $m/z$ : 712.3445  $\Delta$  = 0.2 mmu.

**$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$  (712.9):** Ber. C 74.13 H 6.79 N 7.86 S 4.50;

Gef. C 73.87 H 6.72 N 7.83 S 4.35.

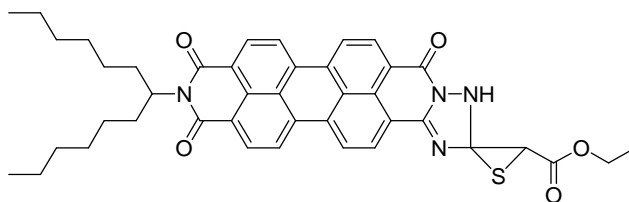
**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 484 (21000), 517 (44500), 554 nm (59480).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (0.15), 571 (1.00), 618 nm (0.67), 678 (0.25).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490\text{ nm}}$  = 0.0125  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 0.65.

**4.6.48 9-(1-Hexylheptyl)-1-thia-4,5,7-triazaspiro[2.4]hept-6-en-2-essigsäure-ethylester[5,6b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-9,11,16(1*H*)-trion (52)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-thion-8,10,15(1*H*)-trion (**48**, 70.0 mg, 0.11 mmol) in 10 mL Dichlormethan bei 0°C über eine Spritze tropfenweise mit Diazoessigsäureethylester (125 mg, 1.10 mmol) versetzt. Die Lösung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin erneut mit Diazoessigsäureethylester (125 mg, 1.10 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 40°C erhitzt und 2 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wird anschließend im Feinvakuum vom Lösemittel befreit und in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird gegen 100 mL 2 M Salzsäure sowie gegen 100 mL Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als erste Bande eluiert

**Ausbeute:** 20 mg (29 %) violetter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 250°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.42

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3100 w, 2956 s, 2920 s, 2851 s, 1716 s, 1695 s, 1654 s, 1594 s, 1575 m, 1550 w, 1502 w, 1443 w, 1397 m, 1355 m, 1337 s, 1297 m, 1255 m, 1246 m, 1173 m, 1176 w, 1131 w, 1095 m, 1022 w, 975 m, 848 m, 807 s, 741 s, 726 w, 628 cm<sup>-1</sup> w.

**$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.17 - 1.38 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.83 - 1.91 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.20 - 2.29 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 4.21 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{thiiran}}$ ), 4.29 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.15 - 5.22 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.66 - 9.07 ppm (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 14.2, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 34.0, 54.8, 62.0, 122.9, 123.2, 123.6, 124.1, 125.9, 127.1, 127.4, 128.7, 133.9, 154.8, 155.7, 165.4, 168.5 ppm.

**MS ( $\text{DEI}^+ / 70$  eV):**

716.3 (11), 715.3 (28) [ $\text{MH}^+$ ], 714.3 (64) [ $\text{M}^+$ ], 697.3 (10), 657.3 (7), 656.3 (15), 535.1 (10), 534.1 (32), 533.1 (75), 532.1 (100) [ $\text{MH}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 486.0 (10), 475.1 (14), 474.1 (19), 460.1 (19), 459.0 (32), 458.0 (15), 447.0 (11), 446.0 (26), 432.0 (13), 418.0 (10), 415.1 (11) [ $\text{MH}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{S}$ ], 373.1 (19), 346.1 (7), 345.1 (11), 55.0 (12).

**HRMS ( $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ ):** Ber.  $m/z$ : 714.2876;

Gef.  $m/z$ : 714.2868  $\Delta = 0.9$  mmu.

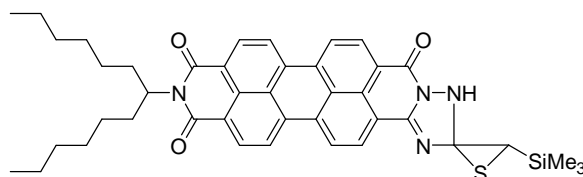
**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 484 (0.32), 517 (0.72), 554 nm (1.00).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 571 (1.00), 618 nm (0.62), 680 (0.15).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm,  $E_{490\text{ nm}} = 0.048\text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ ): 0.80.

**4.6.49 9-(1-Hexylheptyl)-1-thia-4,5,7-triazaspiro[2.4]hept-6-en-2-trimethylsilyl-[5,6b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-9,11,16(1*H*)-trion (52)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-thion-8,10,15(1*H*)-trion (**48**, 300 mg, 0.48 mmol) in 6 mL Dichlormethan bei 0°C über eine Spritze tropfenweise mit Diazomethyltrimethylsilan (219 mg, 1.92 mmol) versetzt. Die Lösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin erneut mit Diazomethyltrimethylsilan (219 mg, 1.92 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wird anschließend im Feinvakuum vom Lösemittel befreit und in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird gegen 100 mL 2 M Salzsäure sowie gegen 100 mL Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als erste Bande eluiert.

**Ausbeute:** 216 mg (63 %) violetter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 300°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.58

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3088 w, 2957 s, 2922 s, 2853 s, 1694 s, 1659 s, 1593 s, 1576 m, 1503 w, 1453 w, 1432 w, 1396 m, 1378 m, 1354 m, 1336 s, 1318 w, 1297 w, 1257 s, 1231 m, 1175 m, 1127 w, 1092 m, 1017 w, 972 m, 849 m, 807 s, 740 s, 700 m, 661 w, 626 cm<sup>-1</sup> w.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 0.22 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.83 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.16 -1.40 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.83 - 1.92 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.20 - 2.30 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.68 (s, 1 H, CH<sub>thiiran</sub>), 5.14 - 5.22 (m, 1 H, α-CH), 8.64 - 9.08 ppm (m, 8H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta = -1.77, 14.0, 16.8, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.8, 118.9, 122.9, 123.3, 123.5, 124.0, 126.0, 127.1, 127.5, 128.5, 129.4, 133.7, 154.7, 155.9, 169.5$  ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

716.3 (20), 715.3 (52) [ $MH^+$ ], 714.3 (92) [ $M^+$ ], 713.3 (21), 701.3 (22), 700.3 (47), 699.3 (93), 670.3 (10), 669.3 (28), 534.1 (9) [ $MH^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 533.1 (17) [ $M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 532.1 (14), 530.8 (17), 518.0 (23), 517.0 (40), 487.4 (16), 472.5 (7), 471.5 (8), 461.6 (13), 460.6 (8), 373.7 (22), 346.7 (9), 111.0 (8), 99.0 (8), 97.0 (12), 95.0 (7), 85.0 (14), 83.0 (16), 75.0 (7), 73.0 (24), 71.0 (17), 70.0 (10), 69.0 (21), 57.1 (23), 55.0 (18), 44.0 (100), 43.1 (15), 41.0 (13).

**HRMS ( $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_3\text{SSi}$ ):** Ber.  $m/z$ : 714.3060;

Gef.  $m/z$ : 714.3060  $\Delta = 0.0$  mmu.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 480 (0.38), 518 (0.78), 553 nm (1.00).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (0.14), 572 (1.00), 615 (0.67), 680 nm (0.22).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 472$  nm,  $E_{472\text{ nm}} = 0.01876\text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ ): 0.90.

## 4.7 Synthese der farbstoffdotierten Nanomizellen

### 4.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Bomol-4N® in wässriger Lösung (AAV I)

Der Perylenfarbstoff wird als Feststoff zu dem Dispergiermittel gegeben und mit ein paar Tropfen Chloroform bei 40°C 24 bis 48 Stunden gerührt. Die Mischung aus Farbstoff und Dispergiermittel wird dabei wiederholt mit Ultraschall homogenisiert. Anschließend wird die fluoreszierende, hochviskose Flüssigkeit in die hundertfache Menge Wasser eingerührt. Die so erhaltene wässrige Lösung wird im letzten Schritt über eine D5-Glassfritte abfiltriert.

**Tabelle 2: Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen in wässriger Lösung nach AAV I**

	Perylenbisimid	Bomol-4N®	Wasser
<b>6</b>	100 mg	5 mL	500 mL
<b>23</b>	100 mg	5 mL	500 mL
<b>25</b>	100 mg	5 mL	500 mL
<b>26</b>	100 mg	5 mL	500 mL
<b>28</b>	100 mg	5 mL	500 mL

### 4.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat in wässriger Lösung (AAV II)

Natriumdodecylsulfat (1.35 g, 4.68 mmol) und 5 mL Wasser werden bei 50°C so lange gerührt, bis ein farbloses, hoch viskoses Gel entsteht. Perylenbisimid sowie Chloroform werden zu einer definierten Menge Gel gegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch im Ultraschallbad bei 40°C 10 Minuten homogenisiert. Daraufhin wird zu der fluoreszierenden, hochviskosen Flüssigkeit destilliertes Wasser gegeben und die Mischung nach 10 Minuten ständigen Rührens bei Raumtemperatur über eine D5-Glasfritte filtriert.

## Experimenteller Teil

**Tabelle 3:** Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat und symmetrisch substituierten Perylenbisimiden in wässriger Lösung nach AAV II

Perylenbisimid	Gel	CHCl <sub>3</sub>	Wasser	ABS ( $E_{rel}$ ) <sup>a</sup>	FLU ( $I_{rel}$ ) <sup>b</sup>	FQA <sup>c</sup>
<b>2</b>	10 mg	580 mg	60 mg	15 mL	528 nm (0.78) 492 nm (1.00)	539 nm (1.00) 39 %
<b>54</b>	10 mg	580 mg	60 mg	15 mL	527 nm (1.00) 490 nm (0.69) 462 nm (0.33)	539 nm (1.00) 87 % 584 nm (0.65) 625 nm (0.43)
<b>55</b>	10 mg	580 mg	60 mg	15 mL	526 nm (1.00) 489 nm (0.80) 462 nm (0.53)	535 nm (1.00) 83 % 579 nm (0.55) 625 nm (0.28)
<b>56</b>	10 mg	580 mg	60 mg	15 mL	527 nm (1.00) 490 nm (0.75) 461 nm (0.40)	536 nm (0.28) 81 % 633 nm (1.00)
<b>57</b>	10 mg	580 mg	60 mg	15 mL	526 nm (0.86) 489 nm (1.00)	537 nm (0.07) 50 % 636 nm (1.00)
<b>58</b>	10 mg	580 mg	60 mg	15 mL	526 nm (0.71) 489 nm (1.00)	643 nm (1.00) 43 % 535 nm (0.05)

<sup>a</sup> Absorption (relative Extinktion), <sup>b</sup> Fluoreszenz (relative Intensität), <sup>c</sup> Fluoreszenzquantenausbeute

**Tabelle 4:** Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat und unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden mit Hydroxylgruppe in wässriger Lösung nach AAV II

Perylenbisimid	Gel	CHCl <sub>3</sub>	Wasser	ABS ( $E_{rel}$ )	FLU ( $I_{rel}$ )	FQA
<b>6a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	525 nm (1.00) 489 nm (0.67) 459 nm (0.27)	539 nm (1.00) 100 % 578 nm (0.71) 625 nm (0.20)
<b>6b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	526 nm (0.99) 491 nm (1.00) 460 nm (0.55)	543 nm (0.92) 26 % 580 nm (1.00) 625 nm (0.34)
<b>7a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	525 nm (1.00) 489 nm (0.65) 458 nm (0.26)	536 nm (1.00) 90 % 577 nm (0.64) 625 nm (0.16)



## Experimenteller Teil

<b>7b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	527 nm (0.79) 491 nm (1.00) 466 nm (0.74)	545 nm (0.35) 581 nm (1.00) 630 nm (0.55)	10 %
<b>8a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	525 nm (1.00) 490 nm (0.81) 461 nm (0.49)	535 nm (1.00) 578 nm (0.60) 625 nm (0.17)	60 %
<b>8b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	527 nm (1.00) 492 nm (0.98) 463 nm (0.50)	541 nm (0.86) 580 nm (1.00) 627 nm (0.49)	35 %
<b>9a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	526 nm (1.00) 491 nm (0.67) 458 nm (0.46)	536 nm (1.00) 579 nm (0.61) 629 nm (0.24)	65 %
<b>9b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	528 nm (0.79) 493 nm (1.00) 460 nm (0.55)	539 nm (0.34) 586 nm (0.71) 635 nm (1.00)	16 %
<b>10a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	525 nm (1.00) 489 nm (0.76) 461 nm (0.34)	535 nm (1.00) 576 nm (0.69) 625 nm (0.21)	81 %
<b>10b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	530 nm (0.70) 493 nm (1.00)	634 nm (1.00)	12 %
<b>16a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	525 nm (1.00) 489 nm (0.65) 459 nm (0.26)	536 nm (1.00) 577 nm (0.64) 624 nm (0.16)	100 %
<b>16b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	533 nm (0.79) 495 nm (1.00)	640 nm (1.00)	8 %

## Experimenteller Teil

**Tabelle 5:** Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat und unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden mit terminalen Mehrfachbindungen in wässriger Lösung nach AAV II

Perylenbisimid		Gel	CHCl <sub>3</sub>	Wasser	ABS ( $E_{rel}$ )	FLU ( $I_{rel}$ )	FQA
<b>17a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	526 nm (1.00)	540 nm (1.00)	82 %
					490 nm (0.70)	577 nm (0.81)	
					461 nm (0.28)	625 nm (0.24)	
<b>17b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	526 nm (0.85)	540 nm (1.00)	20 %
					495 nm (1.00)	583 nm (0.97)	
						644 nm (0.86)	
<b>20a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	526 nm (0.76)	534 nm (0.34)	58 %
					490 nm (1.00)	578 nm (0.57)	
						625 nm (1.00)	
<b>20b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	529 nm (0.72)	632 nm (1.00)	30 %
					491 nm (1.00)		

**Tabelle 6:** Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat und unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden mit Harnstoffgruppen in wässriger Lösung nach AAV II

Perylenbisimid		Gel	CHCl <sub>3</sub>	Wasser	ABS ( $E_{rel}$ )	FLU ( $I_{rel}$ )	FQA
<b>23a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	526 nm (1.00)	540 nm (0.94)	60 %
					490 nm (0.71)	581 nm (1.00)	
					462 nm (0.29)	625 nm (0.32)	
<b>23b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	527 nm (0.88)	550 nm (0.34)	5 %
					493 nm (1.00)	588 nm (1.00)	
						636 nm (0.54)	
<b>25a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	526 nm (1.00)	543 nm (1.00)	10 %
					490 nm (0.63)	578 nm (0.90)	
					460 nm (0.23)	625 nm (0.27)	
<b>25b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	530 nm (1.00)	643 nm (1.00)	4 %
					494 nm (0.96)		
					464 nm (0.46)		
<b>29a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	527 nm (1.00)	545 nm (1.00)	60 %
					492 nm (0.75)	581 nm (0.88)	
					462 nm (0.31)	630 nm (0.37)	

## Experimenteller Teil

<b>29b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	527 nm (0.80)	550 nm (0.26)	5 %
					500 nm (1.00)	590 nm (1.00)	
						640 nm (0.70)	

**Tabelle 7:** Synthese farbstoffdotierter Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der über kupfer-katalysierte 1,3-Dipolare Cycloadditionen erhaltenen Perylenbisimide in wässriger Phase nach AAV II

Perylenbisimid		Gel	CHCl <sub>3</sub>	Wasser	ABS ( <i>E<sub>rel</sub></i> )	FLU ( <i>I<sub>rel</sub></i> )	FQA
<b>31a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	525 nm (1.00)	539 nm (1.00)	95 %
					489 nm (0.66)	578 nm (0.75)	
					462 nm (0.25)	624 nm (0.21)	
<b>31b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	528 nm (0.89)	544 nm (0.90)	10 %
					494 nm (1.00)	581 nm (1.00)	
						627 nm (0.54)	
<b>38a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	527 nm (1.00)	541 nm (1.00)	71 %
					491 nm (0.73)	578 nm (0.85)	
					461 nm (0.38)	626 nm (0.24)	
<b>38b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	528 nm (1.00)	544 nm (0.90)	50 %
					492 nm (0.81)	581 nm (1.00)	
					463 nm (0.37)	627 nm (0.31)	

**Tabelle 8:** Synthese farbstoffdotierter Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der über nucleophile Substitutionsreaktionen erhaltenen Perylenbisimide in wässriger Phase nach AAV II

Perylenbisimid		Gel	CHCl <sub>3</sub>	Wasser	ABS ( <i>E<sub>rel</sub></i> )	FLU ( <i>I<sub>rel</sub></i> )	FQA
<b>43a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	526 nm (1.00)	538 nm (0.97)	55 %
					491 nm (0.83)	577 nm (1.00)	
					462 nm (0.36)	624 nm (0.31)	
<b>43b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	530 nm (0.78)	542 nm (0.28)	6 %
					494 nm (1.00)	583 nm (1.00)	
					463 nm (0.52)	629 nm (0.56)	

## Experimenteller Teil

**Tabelle 9:** Synthese farbstoffdotierter Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und bathochrom absorbierenden Perylenbisimiden in wässriger Phase nach AAV II

Perylenbisimid		Gel	CHCl <sub>3</sub>	Wasser	ABS ( <i>E<sub>rel</sub></i> )	FLU ( <i>I<sub>rel</sub></i> )	FQA
<b>47a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	580 nm (0.76)	536 nm (0.16)	9 %
					530 nm (1.00)	577 nm (0.13)	
						680 nm (1.00)	
<b>47b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	578 nm (0.72)	538 nm (0.07)	6 %
					527 nm (1.00)	578 nm (0.07)	
						682 nm (1.00)	
<b>48a</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	573 nm (0.65)	538 nm (1.00)	7 %
					524 nm (1.00)	573 nm (0.66)	
					495 nm (0.76)	680 nm (0.18)	
<b>48b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	593 nm (0.90)	673 nm (1.00)	5 %
					538 nm (1.00)		
					505 nm (0.86)		
<b>51b</b>	0.1 mg	1160 mg	60 mg	15 mL	553 nm (1.00)	533 nm (0.12)	11 %
					521 nm (0.88)	582 nm (1.00)	
						622 nm (0.81)	
						685 nm (0.41)	
<b>51a</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	553 nm (0.77)	656 nm (1.00)	8 %
					520 nm (1.00)	685 nm (0.95)	

**Tabelle 10:** Synthese sukzessiv verdünnter Nanodispersionen des Perylenbisimids **43** nach AAV II

Perylenbisimid		Gel	CHCl <sub>3</sub>	Wasser	ABS ( <i>E<sub>rel</sub></i> )	FLU ( <i>I<sub>rel</sub></i> )	FQA
<b>43b</b>	10 mg	580 mg	60 mg	30 mL	530 nm (0.78)	542 nm (0.28)	6 %
					494 nm (1.00)	583 nm (1.00)	
					463 nm (0.52)	629 nm (0.56)	
<b>43c</b>	10 mg	580 mg	60 mg	60 mL	531 nm (0.76)	537 nm (0.61)	9 %
					494 nm (1.00)	581 nm (1.00)	
					463 nm (0.54)	628 nm (0.56)	

## Experimenteller Teil

<b>43d</b>	10 mg	580 mg	60 mg	120 mL	534 nm (0.73) 495 nm (1.00) 463 nm (0.54)	537 nm (0.13) 646 nm (1.00)	5 %
<b>43e</b>	10 mg	580 mg	60 mg	240 mL	535 nm (0.71) 495 nm (1.00) 463 nm (0.59)	537 nm (0.04) 650 nm (1.00)	3 %

**Tabelle 11:** Bestimmung der Größenverteilung von farbstoffdotierten Nanodispersionen über eine Untersuchung der wässrigen Lösungen mittels dynamischer Lichtstreuung

Nanodispersion	Ø Partikelgröße <sup>a</sup>	PDI <sup>b</sup>	Intensität ( $I_{max}$ )
<b>6a</b>	386 nm	0.62	3.03 nm, 295 nm
<b>6b</b>	254 nm	0.29	239 nm
<b>7a</b>	246 nm	0.45	2.78 nm, 206 nm
<b>7b</b>	372 nm	0.53	250 nm
<b>8a</b>	219 nm	0.77	2.93 nm, 255 nm
<b>8b</b>	314 nm	0.53	228 nm
<b>9a</b>	274 nm	0.42	3.04 nm, 247 nm
<b>9b</b>	243 nm	0.33	232 nm
<b>10a</b>	289 nm	0.62	3.01 nm, 247 nm
<b>10b</b>	308 nm	0.38	280 nm
<b>16a</b>	219 nm	0.26	2.89 nm, 220 nm
<b>16b</b>	234 nm	0.61	195 nm
<b>17a</b>	312 nm	0.35	255 nm
<b>17b</b>	355 nm	0.62	265 nm
<b>20a</b>	590 nm	0.59	3.07 nm, 295 nm
<b>20b</b>	349 nm	0.36	277 nm
<b>23a</b>	278 nm	0.48	3.06 nm, 203 nm
<b>23b</b>	269 nm	0.47	225 nm
<b>25a</b>	272 nm	0.36	3.12 nm, 295 nm
<b>25b</b>	246 nm	0.62	164 nm
<b>31a</b>	286 nm	0.40	3.03 nm, 295 nm
<b>31b</b>	244 nm	0.29	239 nm
<b>38a</b>	291 nm	0.35	3.37 nm, 224 nm
<b>38b</b>	227 nm	0.60	247 nm
<b>43a</b>	198 nm	0.16	2.33 nm, 202 nm
<b>43b</b>	164 nm	0.18	158 nm
<b>51a</b>	258 nm	0.87	3.39 nm, 235 nm
<b>51b</b>	183 nm	0.24	222 nm

<sup>a</sup> mittlere Partikelgröße, <sup>b</sup> Polydispersitätsindex

### 4.7.3 Fluoreszierender Nano-pH-Indikator

Natriumdodecylsulfat (460 mg, 1.59 mmol) und destilliertes Wasser (1.7 mL) werden bei 50°C so lange gerührt, bis ein farbloses, hoch viskoses Gel entsteht. Der Perylenfarbstoff **24** (1 mg, 1.35 µmol) sowie Chloroform werden zu einer definierten Menge Gel gegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch im Ultraschallbad bei 40°C 10 Minuten homogenisiert. Daraufhin wird zu der fluoreszierenden, hochviskosen Flüssigkeit destilliertes Wasser gegeben und die Mischung nach 10 Minuten ständigen Rührens bei Raumtemperatur über eine D5-Glasfritte filtriert.

**Tabelle 12:** Fluoreszenzquantenausbeute bei verschiedenen *pH*-Werten sowie Partikelgrößenbestimmung der wässrigen Lösungen mittels dynamischer Lichtstreuung

<i>pH</i>	FQA	Ø Partikelgröße	PDI	Intensität ( $I_{max}$ )
<b>1.73</b>	94 %	286 nm	0.53	4.15 nm, 229 nm
<b>2.88</b>	93 %	255 nm	0.43	4.20 nm, 255 nm
<b>3.39</b>	92 %	259 nm	0.66	3.12 nm, 254 nm
<b>4.32</b>	76 %	285 nm	0.49	5.01 nm, 242 nm
<b>4.73</b>	64 %	193 nm	0.55	5.35 nm, 223 nm
<b>5.88</b>	39 %	273 nm	0.42	3.56 nm, 269 nm
<b>6.60</b>	30 %	285 nm	0.41	3.40 nm, 287 nm
<b>7.36</b>	26 %	311 nm	0.46	3.69 nm, 241 nm
<b>8.79</b>	17 %	285 nm	0.29	5.33 nm, 242 nm
<b>10.58</b>	15 %	296 nm	0.72	3.60 nm, 261 nm
<b>11.97</b>	12 %	263 nm	0.77	4.20 nm, 227 nm

Die angegebenen *pH*-Werte der wässrigen Lösungen wurden mit Puffern stabilisiert, welche bei Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH (Riedel-de-Haën) kommerziell erhältlich sind.

#### *Puffer-Lösungen:*

Citrat-Puffer (*pH* = 1.73, 2.88, 3.38)

Acetat-Puffer (*pH* = 4.32, 4.37)

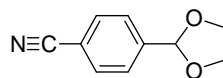
Phosphat-Puffer (*pH* = 5.88, 6.60, 7.36, 10.58)

Tris-Puffer (*pH* = 8.79)

Tampoon-Puffer (*pH* = 9.05, 11.97)

## 4.8 Derivatisierung eines Polyvinylalkohols mit Perylenfarbstoffen

### 4.8.1 4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzonitril (59)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 4-Cyanobenzaldehyd (10 g, 76,3 mmol) in 100 mL Toluol vorgelegt und mit Ethan-1,2-diol (24 g, 387 mmol) sowie einer Spatelspitze *para*-Toluolsulfonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 145°C erhitzt und 18 Stunden gerührt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 100 mL 5 proz. Natriumcarbonatlösung zu dem Reaktionsgemisch. Das Rohgemisch wird anschließend dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Grobvakuum entfernt und das Produkt aus Diethylether/Pentan 3:1 umkristallisiert. Das kristalline Produkt wird dabei in Form hellgelber Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 12.0 g (92 %) hellgelbe Nadeln

**Schmelzpunkt:** 40 - 42°C

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

$\delta$  = 4.03 - 4.14 (m, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>), 5.84 (s, 1 H, OCH), 7.58 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.68 ppm (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**

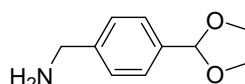
$\delta$  = 65.4, 102.4, 112.9, 118.6, 127.2, 132.2, 143.1 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

*m/z* (%): 176.2 (6), 175.2 (48) [*MH*<sup>+</sup>], 174.2 (100) [*M*<sup>+</sup>], 149.2 (15) [*M*<sup>+</sup> - CN], 145.2 (3), 144.2 (13), 132.2 (2), 131.2 (4), 130.2 (41), 117.2 (7), 116.2 (12), 115.2 (15), 114.2 (4), 104.2 (3), 103.2 (20), 102.2 (19), 90.2 (1) [*M*<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N], 89.2 (44), 88.2 (4), 87.2 (1), 83.1 (5), 76.2 (3) [*M*<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N], 75.2 (4), 74.2 (12), 73.2 (30), 64.2 (1), 63.2 (2), 62.2 (9), 61.2 (2), 51.2 (4), 50.2 (3), 45.2 (12), 44.2 (3), 43.2 (2).

<b>HRMS (C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>):</b>	Ber.	$m/z$ : 175.0633;		
	Gef.	$m/z$ : 175.0639	$\Delta$ = 0.6 mmu.	
<b>C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (175.2):</b>	Ber.	C 68.56	H 5.18	N 8.00;
	Gef.	C 68.36	H 5.08	N 7.87.

#### 4.8.2 4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzylamine (60)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Lithiumaluminiumhydrid (11,3 g, 298 mmol) in 150 mL absolutem Diethylether suspendiert und 4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzonitril (**59**, 13 g, 74.0 mmol) in 100 mL absolutem Diethylether über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension auf 40°C erhitzt und 3 Stunden gerührt. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gibt anschließend unter Eiskühlung solange tropfenweise Wasser zu, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Daraufhin werden 5 mL 2 N Natronlauge zugegeben, wobei ein farbloser Niederschlag aus Aluminiumhydroxyd anfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, und anschließend das Lösemittel im Grobvakuum entfernt. Man erhält das Produkt als gelbes Öl.

**Ausbeute:** 8.6 g (65 %) gelbes Öl

#### <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):

$\delta$  = 1.54 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 4.03 - 4.15 (m, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>), 5.82 (s, 1 H, OCH), 7.32 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.45 ppm (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

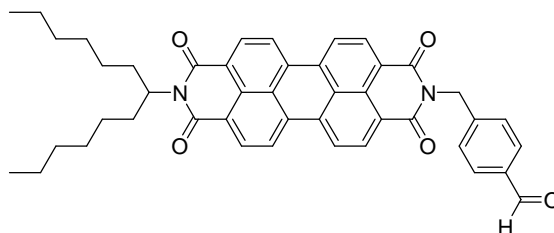
#### <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):

$\delta$  = 46.4, 65.4, 103.7, 126.9, 127.3, 136.5, 144.6 ppm.

<b>HRMS (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>):</b>	Ber.	$m/z$ : 179.0946;		
	Gef.	$m/z$ : 179.0969.	$\Delta$ = 2.3 mmu.	



### 4.8.3 4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*; 6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]benzaldehyd



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**, 1.00 g, 1.74 mmol) und 4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzylamin (**60**, 500 mg, 2.79 mmol) sowie eine Spatelspitze Zinkacetatdihydrat in 15 g Imidazol auf 140°C erhitzt und 4 Stunden gerührt. Zu der noch warmen Reaktionslösung wird gerade so viel Ethanol gegeben, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Das Rohprodukt wird anschließend in Chloroform gelöst und dreimal gegen je 100 mL Eisessig/Salzsäure 1:1 ausgeschüttelt. Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 80:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als vierte Bande eluiert.

**Ausbeute:** 817 mg (68 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** > 250°C

***R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.46

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2954 w, 2923 m, 2856 w, 1699 s, 1658 s, 1645 s, 1610 w, 1594 s, 1578 m, 1507 w, 1482 w, 1467 w, 1436 m, 1404 m, 1378 w, 1338 s, 1301 m, 1250 m, 1213 m, 1200 w, 1168 m, 1125 w, 1106 w, 1078 m, 1003 w, 987 w, 932 w, 903 w, 859 w, 849 m, 823 w, 809 s, 791 w, 774 m, 743 s, 723 w, 641 w, 632 w, 616 w, 606 cm<sup>-1</sup> w.

**$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 0.81 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.17 - 1.38 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.83 - 1.93 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.19 - 2.29 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.13 - 5.22 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 5.42 (s, 2 H, CH), 7.68 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.83 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.56 - 8.71 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 43.5, 54.9, 122.6, 122.8, 123.1, 123.5, 126.1, 126.3, 129.3, 129.4, 130.0, 130.9, 131.5, 131.7, 133.9, 134.8, 135.7, 143.7, 163.2, 191.8 ppm.

**HRMS ( $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$ ):** Ber.  $m/z$ : 617.3094;  
 Gef.  $m/z$ : 690.3079  $\Delta$  = 1.5 mmu.

**$\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$  (617.3):** Ber. C 78.24 H 6.13 N 4.06;  
 Gef. C 77.72 H 6.17 N 4.01.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 459 (19110), 490 (52890), 527 nm (86770).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 535 (1.00), 577 (0.50), 627 nm (0.12).

**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm,  $E_{490\text{ nm}} = 0.01358\text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ ): 1.00.

#### 4.8.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines funktionalen Polyvinylalkohols über eine polymeranaloge Reaktion (AAV II)

Der Perylenfarbstoff wird in Dimethylsulfoxid auf 80°C erhitzt und so lange gerührt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Daraufhin wird Polyvinylalkohol (Merck, M = 15.000) in Dimethylsulfoxid auf 60°C erhitzt, mit einer Spatelspitze *para*-Toluolsulfonsäure versetzt und innerhalb von 5 Minuten zu der Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von Aceton abgebrochen und das Polymer ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und so lange mit Aceton gewaschen, bis die Lösung farblos erscheint. Der erhaltene Niederschlag wird anschließend 1 Tag in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknet.

**Tabelle 13:** Synthese fluoreszierender Polyvinylalkohole nach AAV II

Perylenbisimid		PVA <sup>a</sup>	DMSO (PVA) <sup>b</sup>	DMSO (FS) <sup>c</sup>	ABS ( $E_{rel}$ )	FLU ( $I_{rel}$ )	FQA	
<b>61</b>	50 mg	5 g	75 mL	25 mL	539 nm (1.86)	549 nm (88)	37 %	<b>62</b>
					495 nm (3.19)	663 nm (400)		
					470 nm (2.38)			
<b>61</b>	0.5 mg	5 g	75 mL	2.5 mL	537 nm (1.07)	548 nm (56)	9 %	<b>63</b>
					494 nm (1.50)	658 nm (288)		
					469 nm (1.19)			
<b>64</b>	5 mg	5 g	75 mL	5 mL	471 nm (0.81)	489 nm (0.03)	6 %	<b>65</b>
					442 nm (0.93)	588 nm (1.00)		
					418 nm (0.66)			
					371 nm (1.00)			
<b>61/64</b> je 2.5 mg		5 g	75 mL	5 mL	539 nm (0.67)	549 nm (0.11)	5 %	<b>66</b>
					495 nm (1.00)	648 nm (1.00)		
					472 nm (0.86)			
					443 nm (0.49)			
					374 nm (0.42)			

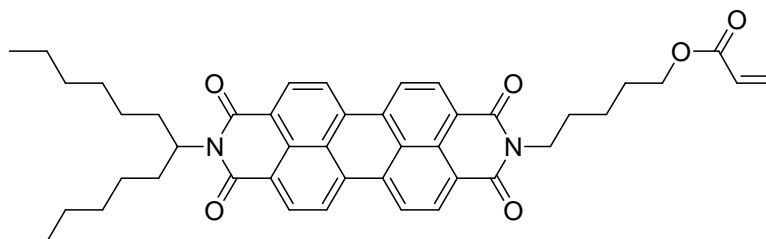
<sup>a</sup> Polyvinylalkohol, <sup>b</sup> Lösemittelmenge für Polyvinylalkohol, <sup>c</sup> Lösemittelmenge für Farbstoff

**Tabelle 14:** Partikelgrößenbestimmung der fluoreszierenden Polyvinylalkohole in wässriger Phase

Nanodispersion	Ø Partikelgröße	PDI	Intensität ( $I_{max}$ )
<b>Polyvinylalkohol</b>	97 nm	0.39	79 nm
<b>62</b>	244 nm	0.68	78 nm, 378 nm
<b>63</b>	235 nm	0.73	69 nm, 239 nm
<b>65</b>	662 nm	0.58	78 nm, 500 nm
<b>66</b>	195 nm	0.51	69 nm, 359 nm

## 4.9 Synthese eines Perylen-Acrylsäure-Copolymers

### 4.9.1 Acrylsäure-5-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]pentylester (67)



2-(1-Hexylheptyl)-9-(6-hydroxypentyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**6**, 1.00 g, 1.52 mmol) und Triethylamin (0.27 mL, 2.00 mmol) werden in 50 mL Toluol gelöst. Unter Rühren wird Acrylsäurechlorid (0.28 mL, 4.00 mmol) langsam zutropft und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Grobvakuum entfernt und das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Aceton 100:1 als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert.

**Ausbeute:** 471 mg (43 %) roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** 182°C

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.30

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 0.82 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.17 - 1.39 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.49 - 1.64 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 - 1.92 (m, 6 H, 3  $\text{CH}_2$ ), 2.19 - 2.29 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 4.14 - 4.21 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.13 - 5.20 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 5.79 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 6.08 - 4.13 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 6.38 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 8.34 - 8.68 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**

$\delta$  = 14.0, 22.6, 23.5, 26.9, 27.7, 28.3, 29.2, 31.7, 32.3, 40.3, 54.8, 64.4, 122.8, 123.0, 123.9, 126.1, 126.2, 128.5, 129.1, 129.4, 130.5, 131.2, 131.7, 134.0, 134.4, 163.1, 164.4, 166.3 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**

$m/z$  (%): 714.2 (12), 713.2 (43) [ $MH^+$ ], 712.2 (88) [ $M^+$ ], 697.2 (2), 696.2 (5), 695.2 (11), 658.3 (1) [ $M^+ - \text{C}_3\text{H}_3\text{O}$ ], 657.3 (2), 642.2 (1), 641.2 (3), 640.2 (2), 629.2 (1), 628.2 (4), 627 (7), 545.2 (1), 544.2 (3), 543.2 (7), 532.2 (31), 531.2 (85), 530.2 (93), 477.2 (2), 476.2 (4), 475.2 (10), 405.2 (14), 404.2 (39), 403.2 (21), 392.2 (17), 391.2 (59), 390.2 (100), 376.2 (5), 375.2 (4), 374.2 (6), 373.2 (16), 348.2 (4), 347.2 (6), 346.2 (11), 345.2 (15), 321.2 (3), 320.2 (6), 85.1 (11), 84.3 (1), 83.2 (17), 70.3 (2), 69.3 (8), 68.3 (2), 67.3 (3), 57.3 (3), 56.3 (2), 55.3 (13), 44.2 (3), 43.3 (5).

**HRMS ( $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$ ):**Ber.  $m/z$ : 712.3512;Gef.  $m/z$ : 712.3490 $\Delta$  = 2.2 mmu. **$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$  (712.9):**

Ber. C 75.82 H 6.79 N 3.93;

Gef. C 75.42 H 6.83 N 3.87.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 457 (17630), 489 (48910), 525 nm (81130).**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 533 (1.00), 576 (0.50), 625 nm (0.12).**Fluoreszenzquantenausbeute**

( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490\text{ nm}}$  = 0.01191  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00): 1.00.

#### 4.9.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymers (AAV III)

Acrylsäure-5-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diiso-chinolin-2-yl]pentylester (**67**) wird in Toluol/Chloroform 9:1 gelöst und mit frisch destillierter Acrylsäure versetzt. Zu der Lösung wird anschließend 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 3 Stunden bei 70°C und anschließend 60 Stunden bei 50°C zur Polymerisation gebracht. Das Copolymer wird daraufhin in Tetrahydrofuran gelöst und durch Zugabe von Wasser ausgefällt, nicht umgesetzter Farbstoff bleibt dabei in Lösung und kann abdekantiert werden. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Das Copolymer wird erneut in wenig Tetrahydrofuran gelöst und mit einer kleinen Menge 4 M Kaliumhydroxidlösung zu einem wasserlöslichen Gel umgesetzt. Hierbei wird solange tropfenweise Kaliumhydroxydlösung zugegeben, bis das Gel anfällt.

**Tabelle 15:** Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der AIBN-Konzentration auf die Synthese und die optischen Eigenschaften der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere nach AAV III

<b>67</b>	Acrylsäure	Toluol/CHCl <sub>3</sub>	AIBN	ABS ( $E_{rel}$ )	FLU ( $I_{rel}$ )	FQA	
7 mg	10 g	20 mL	100 mg	523 nm (0.32) 488 nm (0.31) 454 nm (0.28)	542 nm (1.00) 583 nm (0.86) 629 nm (0.41)	40 %	<b>68a</b>
7 mg	10 g	20 mL	50 mg	523 nm (0.58) 487 nm (0.53) 454 nm (0.37)	539 nm (0.61) 579 nm (0.89) 630 nm (0.39)	44 %	<b>68b</b>
7 mg	10g	20 mL	20 mg	524 nm (1.00) 492 nm (0.99) 457 nm (0.59)	542 nm (1.00) 583 nm (0.93) 629 nm (0.44)	46 %	<b>68c</b>
7 mg	10 g	20 mL	10 mg	524 nm (1.00) 492 nm (0.93) 459 nm (0.53)	543 nm (1.00) 582 nm (0.95) 630 nm (0.46)	55 %	<b>68d</b>
7 mg	10 g	20 mL	5 mg	524 nm (1.00) 489 nm (0.86) 459 nm (0.48)	537 nm (1.00) 581 nm (0.76) 629 nm (0.31)	58 %	<b>68e</b>

## Experimenteller Teil

**Tabelle 16:** Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der Farbstoffkonzentration auf die Synthese und die optischen Eigenschaften der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere nach AAV III

<b>67</b>	Acrylsäure	Toluol/CHCl <sub>3</sub>	AIBN	ABS ( $E_{rel}$ )	FLU ( $I_{rel}$ )	FQA	
70 mg	10 g	20 mL	3 mg	524 nm (0.88) 491 nm (1.00) 461 nm (0.57)	540 nm (1.00) 581 nm (0.70) 630 nm (0.27)	77 %	<b>69a</b>
1 mg	10 g	20 mL	3 mg	524 nm (1.00) 488 nm (0.80) 458 nm (0.42)	538 nm (1.00) 580 nm (0.64) 630 nm (0.27)	24 %	<b>69b</b>

**Tabelle 17:** Partikelgrößenbestimmung der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere in wässriger Phase

Nanodispersion	Ø Partikelgröße	PDI	Intensität ( $I_{max}$ )
<b>68a</b>	935 nm	0.47	1040 nm
<b>68b</b>	696 nm	0.53	1160 nm
<b>68c</b>	1520 nm	0.85	1110 nm
<b>68d</b>	3580 nm	0.47	1780 nm
<b>68e</b>	1070 nm	0.61	2040 nm
<b>69a</b>	1140 nm	0.53	2380 nm
<b>69b</b>	1860 nm	0.40	2170 nm

**Tabelle 18:** Experimentelle Daten der GPC-Messungen der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere

Copolymer	Retentionszeit [min]	Gewichtsmittel ( $M_w$ ) [g/mol]	Zahlenmittel ( $M_n$ ) [g/mol]
<b>68a</b>	24.12	54777	8797
<b>68b</b>	23.03	65668	13105
<b>68c</b>	22.87	76514	20078
<b>68d</b>	21.13	145113	34981
<b>68e</b>	21.02	203873	67559
<b>69a</b>	17.58	289867	122365
<b>69b</b>	17.20	302815	148717



## 5 Anhang

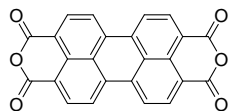
### 5.1 Nomenklatur

Die in der Arbeit synthetisierten und diskutierten Verbindungen wurden, soweit möglich, nach der Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) benannt, welche üblicherweise nach dem Hantzsch-Widmann-Patterson-System durchgeführt wird. Besonders bei den Perylenfarbstoffen ist das jedoch ein äußerst kompliziertes Unterfangen, da diese für eine systematische Namensfindung derart verschachtelter Heterocyclen nicht ausgelegt sind. Eine exakte Bezeichnung ist sehr umständlich, und führt nicht immer zu einem eindeutigen Ergebnis. Die Perylenfarbstoffe werden hierbei nach dem größten aus der Struktur ableitbaren Heterocyclen benannt. Diese Systematik wird jedoch selbst bei dem Chemical Abstracts Service (CAS) nicht konsequent und folgerichtig angewandt, so dass bei dieser Arbeit die Benennung der Perylenfarbstoffe nach der in der Literatur üblichen Weise erfolgt. Hierbei werden die Farbstoffe als Perylenbisimide bezeichnet. In der folgenden Auflistung der nummerierten Verbindungen werden die Strukturen soweit möglich nach der CAS-Nomenklatur (C) benannt. Falls dies problematisch ist, wird auf die vereinfachte Perylen-Nomenklatur (P) zurückgegriffen.

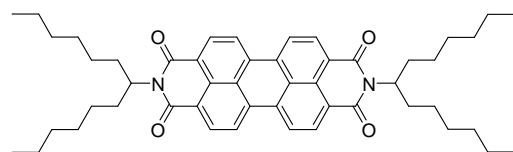
## 5.2 Nummerierte Verbindungen

Die Verbindungen werden soweit möglich nach CAS-Nomenklatur (C) benannt. Falls dies problematisch ist, wird auf die vereinfachte Perylen-Nomenklatur (P) zurückgegriffen

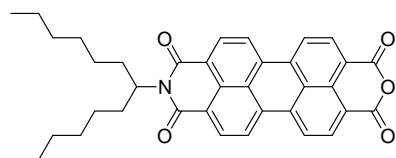
- 1 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-bisanhydrid (P)



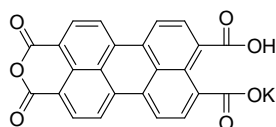
- 2 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



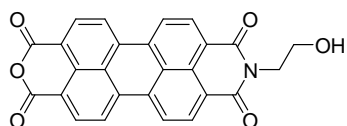
- 3 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



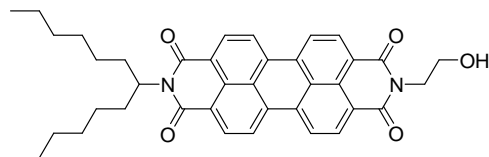
- 4 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (P)



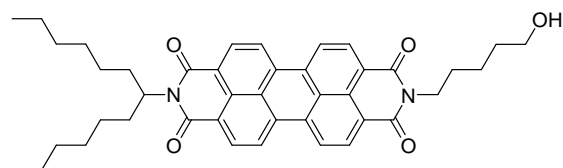
- 5 9-(1-Hydroxyethyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



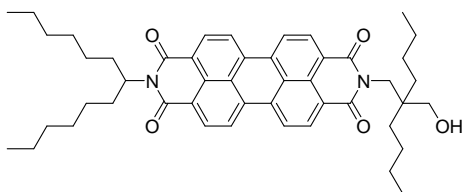
- 6 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxyethyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



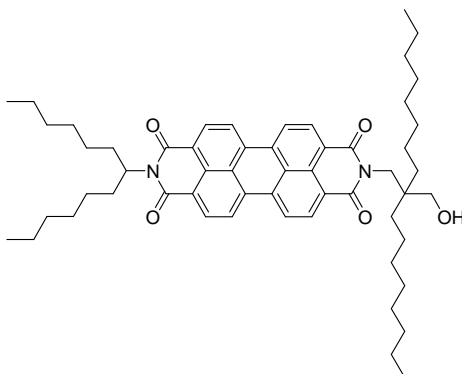
- 7 2-(1-Hexylheptyl)-9-(6-hydroxypentyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



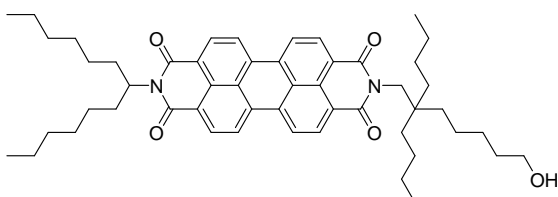
- 8** 2-(2-Butyl-2-hydroxymethylhexyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



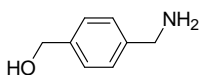
- 9** 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxymethyl-2-octyldecyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



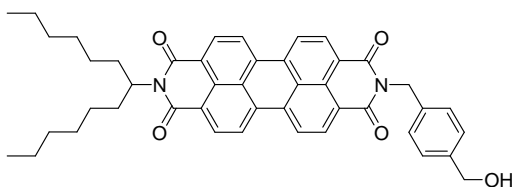
- 10** 2-(2,2-Dibutyl-7-hydroxyheptyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



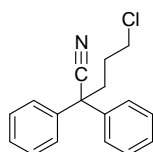
- 11** (4-Aminomethylphenyl)methanol (C)



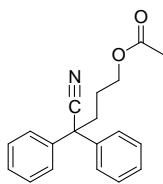
- 12** 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-hydroxymethylbenzyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



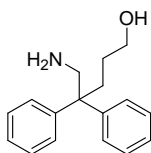
- 13** 5-Chloro-2,2-diphenylpentannitril (C)



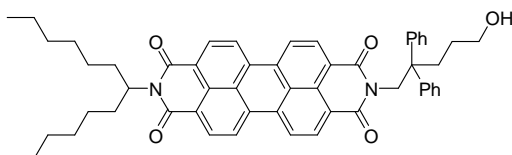
- 13 Essigsäure-4-cyano-4,4-diphenylbutylester (C)



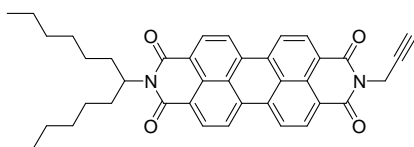
- 15 5-Amino-4,4-diphenylpentan-1-ol (C)



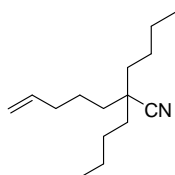
- 16 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-hydroxy-2,2-diphenylpentyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



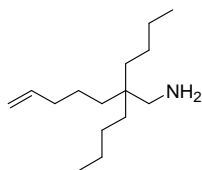
- 17 2-(1-Hexylheptyl)-9-prop-2-ynylantra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



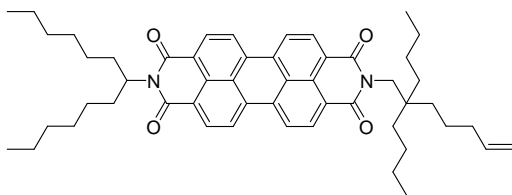
- 18 2,2-Dibutylhept-6-ensäurenitril (C)



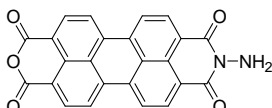
- 19 2,2-Dibutylhept-6-enylamin (C)



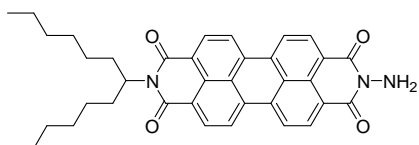
- 20** 2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



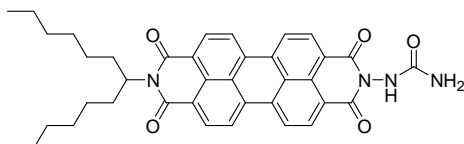
- 21** 9-(Amino)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



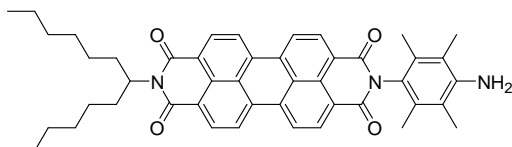
- 22** 2-(1-Hexylheptyl)-9-aminoanthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



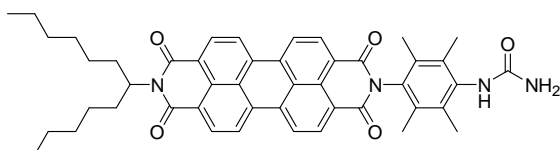
- 23** {9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl}harnstoff (C)



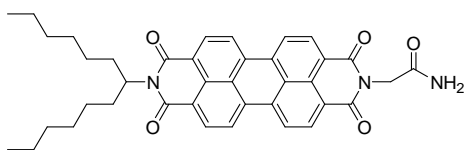
- 24** 9-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



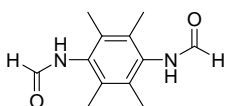
- 25** {4-[9-(1-Hexyl-heptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl}harnstoff (C)



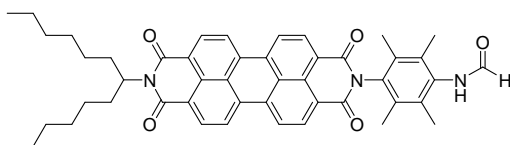
- 26** 2-{9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl}acetamid (C)



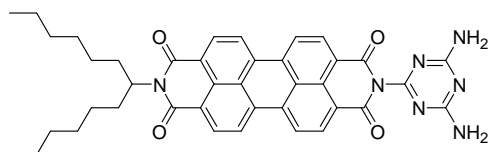
- 27** *N*-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)formamid (C)



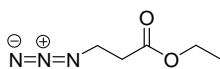
- 28** *N*-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl}formamid (C)



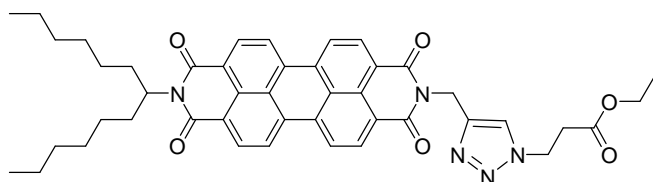
- 29** 2-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



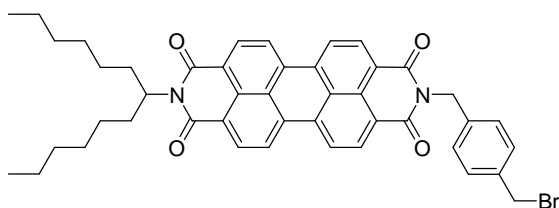
- 30** 3-Azidopropionsäureethylester (C)



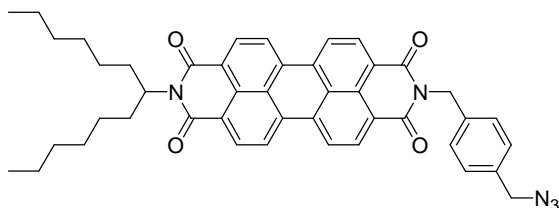
- 31** 3-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-ylmethyl]-4,5-dihydro[1,2,3]triazol-1-yl}propionsäureethylester (C)



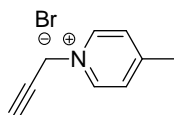
- 32** 2-(4-Bromomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



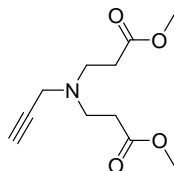
- 33** 2-(4-Azidomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



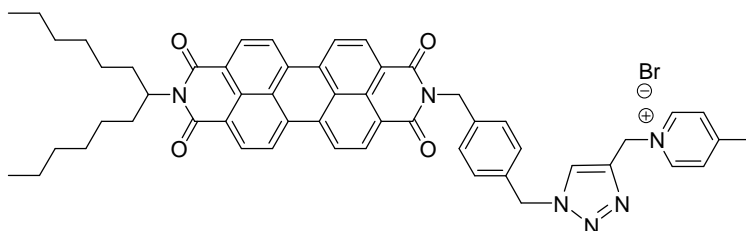
- 34** 4-Methyl-1-prop-2-ynylpyridiniumbromid (C)



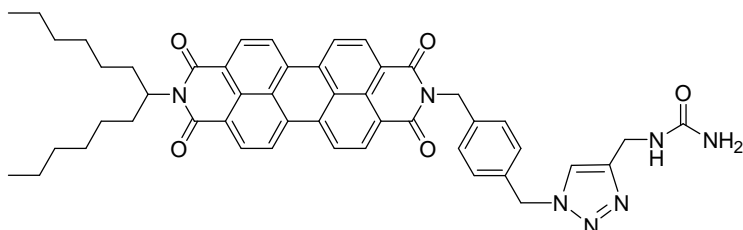
- 35** 3-[(2-Methoxycarbonyl)ethyl]prop-2-ynylamino]propionsäuremethylester (C)



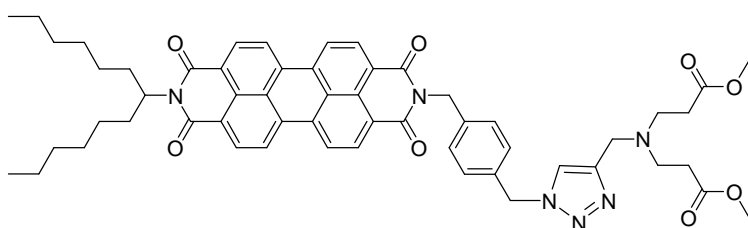
- 36** 1-(1-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-2-ylmethyl]benzyl}-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)-4-methylpyridiniumbromid (C)



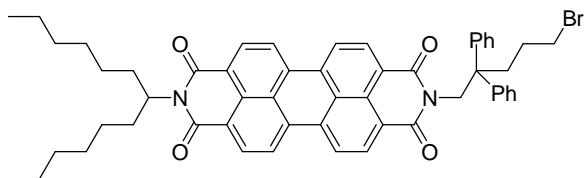
- 37** (1-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*; 6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-ylmethyl]benzyl}-1*H*-[1,2,3]triazol-4-ylmethyl)harnstoff (C)



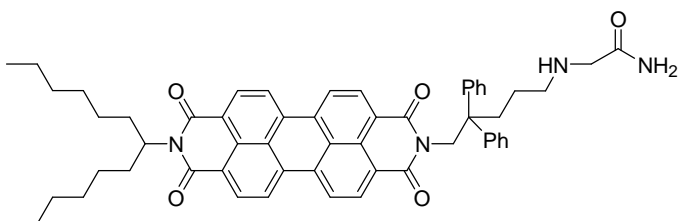
- 38** 3-[(1-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*; 6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-ylmethyl]benzyl}-1*H*-[1,2,3]triazol-4-ylmethyl)-(2-methoxycarbonylethyl)amino]propionsäuremethylester (C)



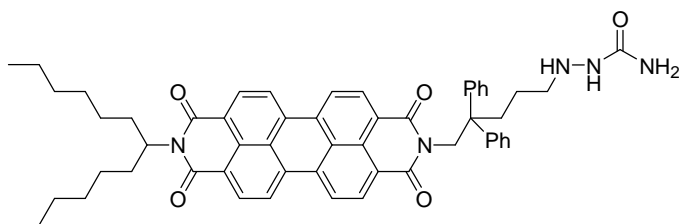
- 39** 2-(5-Bromo-2,2-diphenylpentyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*; 6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



- 40** 2-{5-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*; 6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-4,4-diphenylpentylamino}acetamid (C)

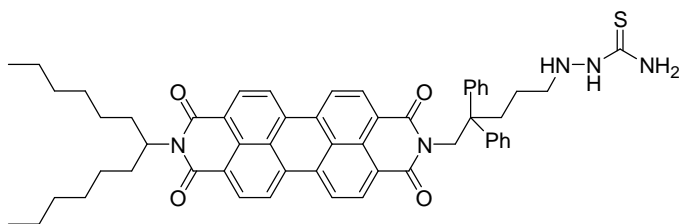


- 41** 2-{5-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*; 6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-4,4-diphenylpentylamino}semicarbazid (C)

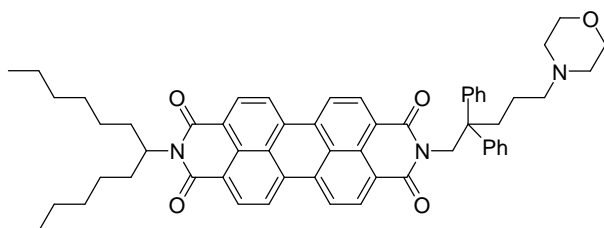




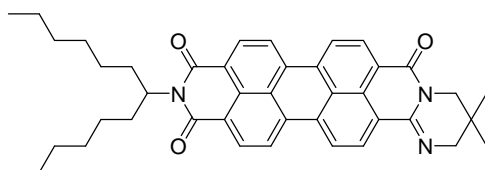
- 42** 2-{5-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]-4,4-diphenylpentylamino}thiosemicarbazid (C)



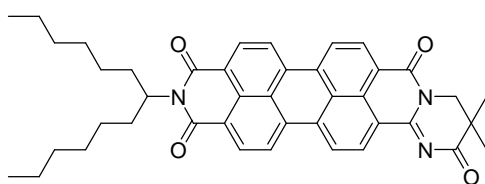
- 43** 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-morpholin-4-yl-2,2-diphenylpentyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



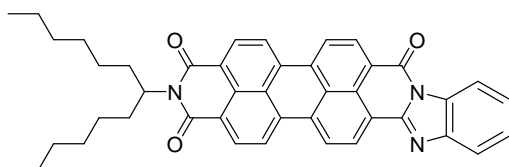
- 44** 10-(1-Hexylheptyl)-3,3-dimethyl-1-pyrimidino[2,1*a*]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-9,11,16(1*H*,2*H*,3*H*)trion (C)



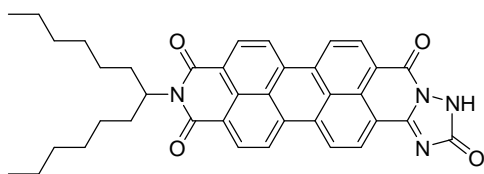
- 45** 10-(1-Hexylheptyl)-3,4-dihydro-3,3-dimethyl-2*H*-pyrimidino[1,2*b*]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-3,9,11,16(1*H*,2*H*)tetraon (C)



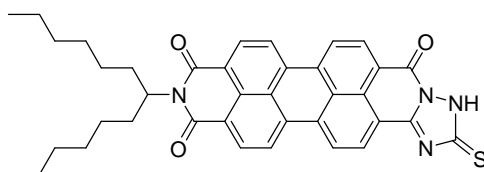
- 46** 11-(1-Hexylheptyl)-benzimidazolo[1,2*b*]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-10,12,17-trion (C)



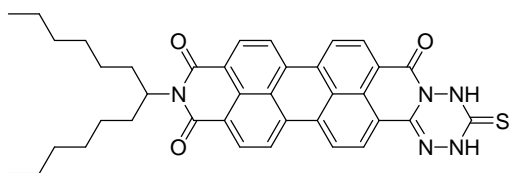
- 47** 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2,8,10,15(1*H*)-tetraon (C)



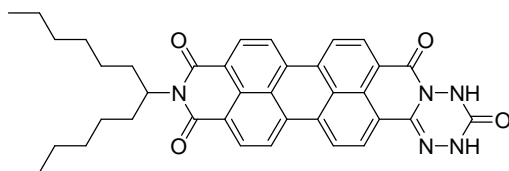
- 48** Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-thion-8,10,15(1*H*)-trion (C)



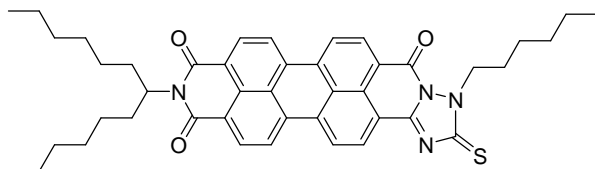
- 49** Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetrazino[1,6b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-thion-9,11,16(1*H*,3*H*)-trion (C)



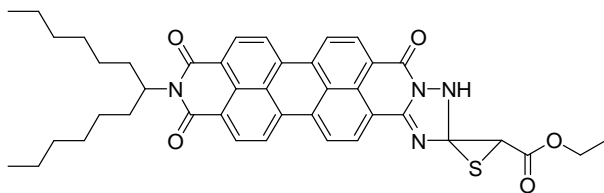
- 50** 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetrazino[1,6b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2,9,11,16(1*H*,3*H*)-tetraon (C)



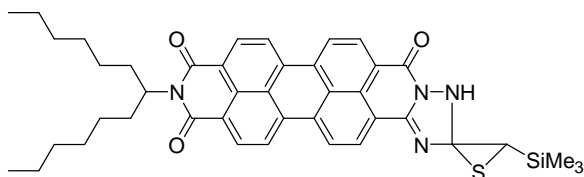
- 51** 9-(1-Hexylheptyl)-1-(hexyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-thion-8,10,15-trion (C)



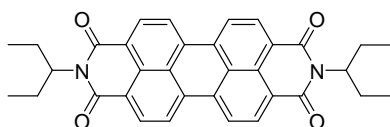
- 52** 9-(1-Hexylheptyl)-1-thia-4,5,7-triazaspiro[2.4]hept-6-en-2-essigsäureethylester[5,6b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-9,11,16(1*H*)-trion (C)



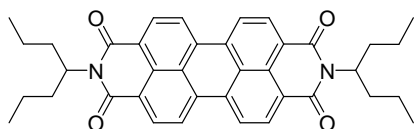
- 53** 9-(1-Hexylheptyl)-1-thia-4,5,7-triazaspiro[2.4]hept-6-en-2-trimethylsilyl[5,6b]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-9,11,16(1*H*)-trion (C)



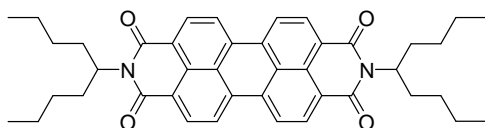
- 54** 2,9-Bis-(1-ethylpropyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



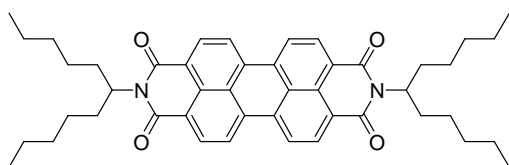
- 55** 2,9-Bis-(1-propylbutyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



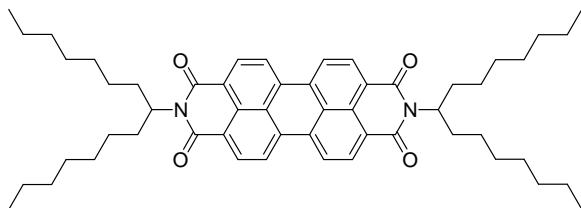
- 56** 2,9-Bis-(1-butylpentyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



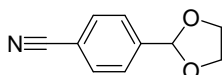
- 57** 2,9-Bis-(1-pentylhexyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



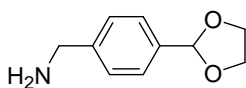
- 58 2,9-Bis-(1-heptyloctyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (C)



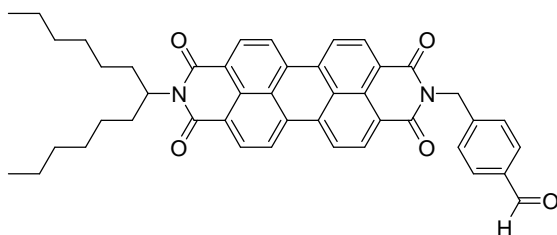
- 59 4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzonitril (C)



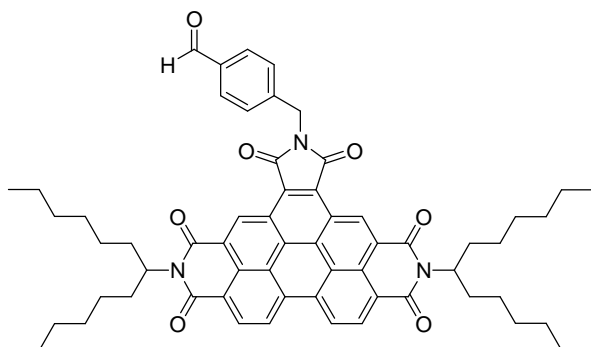
- 60 4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzylamin (C)



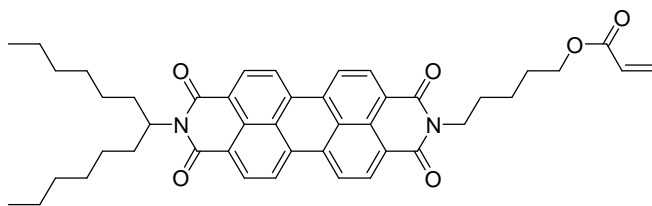
- 61 4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*; 6,5,10 *d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]benzaldehyd (C)



- 64 *N,N''*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4formylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-1',2';3,4;9,10-tris(dicarboximid) (P)



- 67** Acrylsäure-5-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]pentylester (C)



### 5.3 Einheiten und Abkürzungen

<b>Å</b>	Angström, 1 Å = 10 <sup>-10</sup> m
<b>AAV</b>	Allgemeine Arbeitsvorschrift
<b>Abs.</b>	absolut
<b>ABS</b>	Absorption (optische Spektroskopie)
<b>AIBN</b>	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
<b>arom</b>	aromatisch
<b>ATR</b>	Abgeschwächte Totalreflexion
<b>ber.</b>	berechnet
<b>C<sub>k</sub></b>	kritische Mizellbildungskonzentration
<b>CAS</b>	Chemical Abstracts Service
<b>cm<sup>-1</sup></b>	Wellenzahl
<b>δ</b>	Chemische Verschiebung in ppm
<b>DC</b>	Dünnschicht-Chromatographie
<b>DLS</b>	Dynamic Light Scattering
<b>DIN</b>	Deutsches Institut für Normung
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
<b>DMPU</b>	1,3-Dimethylhexahydro-2-pyrimidon
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
<b>ε</b>	Molarer Extinktionskoeffizient (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
<b>E</b>	Extinktion
<b>FLU</b>	Fluoreszenz
<b>FRET</b>	Fluorescence Resonance Energy Transfer
<b>FS</b>	Farbstoff
<b>FQA</b>	Fluoreszenzquantenausbeute
<b>gef.</b>	gefunden
<b>GPC</b>	Gel Permeations Chromatographie
<b>°C</b>	Grad Celsius
<b>h</b>	Stunde
<b>HRMS</b>	High Resolution Mass Spectroskopie
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>Hz</b>	Hertz
<b>I</b>	Intensität
<b>IR</b>	Infrarot
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>J</b>	Kopplungskonstante
<b>L</b>	Liter
<b>LDA</b>	Lithiumdiisopropylamid
<b>Lit.</b>	Literatur
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

<b>M</b>	molar
<b>M<sub>n</sub></b>	Mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel)
<b>M<sub>w</sub></b>	Mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
<b>mbar</b>	Millibar
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>min</b>	Minute
<b>mg</b>	Milligramm
<b>mL</b>	Milliliter
<b>mmol</b>	Millimol
<b>MPLC</b>	Medium Pressure Liquid Chromatography
<b>MS</b>	Massenspektroskopie
<b>N</b>	Normalität
<b>nm</b>	Nanometer, 1 nm = 10 <sup>-9</sup> m
<b>NMR</b>	kernmagnetische Resonanz
<b>olef.</b>	olefinisch
<b>PDI</b>	Polydispersitätsindex
<b>ppm</b>	Parts per Million
<b>proz.</b>	prozentig
<b>PVA</b>	Polyvinylalkohol
<b>r</b>	Radius
<b>R</b>	Rest
<b>R<sub>f</sub></b>	Retention Factor
<b>s, d, t, q, m</b>	Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett (NMR)
<b>s, m, w</b>	strong, medium, weak (IR)
<b>SDS</b>	Sodiumdodecylsulfate
<b>TEM</b>	Transmissions-Elektronenmikroskopie
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>TMS</b>	Trimethylsilan
<b>Tol.</b>	Toluol
<b>TOS</b>	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
<b>u</b>	atomare masseneinheit
<b>μ</b>	Mikro, 1 μ = 10 <sup>-6</sup>
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>UV/Vis</b>	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten/sichtbaren Bereich
<b>Z<sub>A</sub></b>	Assoziationszahl

## 5.4 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Synthese von symmetrisch substituierten Perylenbisimiden.....	2
Abb. 2: Synthese unsymmetrisch substituiertes Perylenfarbstoffe nach <i>Tröster</i> .....	3
Abb. 3: Synthese unsymmetrisch substituiertes Perylenfarbstoffe nach <i>Langhals</i> .....	4
Abb. 4: Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (3) .....	8
Abb. 5: Synthese von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-mono-kaliumsalz (4) .....	8
Abb. 6: Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxyethyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (6) .....	9
Abb. 7: Synthese verschiedener unsymmetrisch substituiertes Perylenfarbstoffe mit Hydroxylgruppe .....	10
Abb. 8: Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-hydroxymethylbenzyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (12) .....	11
Abb. 9: Synthese von 5-Amino-4,4-diphenylpentan-1-ol (14) .....	12
Abb. 10: Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-hydroxy-2,2-diphenylpentyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (16) .....	13
Abb. 11: Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)-9-(prop-2-ynyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (17) .....	14
Abb. 12: Synthese von 2,2-Dibutyl-7-enylamin (19) .....	15
Abb. 13: Synthese von 2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (20) .....	15
Abb. 14: Synthese von {9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-yl}harnstoff (23) .....	17
Abb. 15: Mechanismus der Fluoreszenzlöschung bei Perylenfarbstoff 22 unter Beteiligung der $\alpha$ -Aminogruppe .....	18
Abb. 16: Synthese von {4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-yl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl}harnstoff (25) .....	20
Abb. 17: Synthese von 2-{9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-yl}acetamid (26) .....	21
Abb. 18: Synthese von <i>N</i> -{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-yl]-2,3,5,6-tetramethylphenyl}formamid (28) .....	22
Abb. 19: Synthese von 2-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (29) .....	23
Abb. 20: Synthese von 3-{4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-ylmethyl]-4,5-dihydro[1,2,3]triazol-1-yl}propionsäureethylester (31) .....	25
Abb. 21: Synthese von 2-(4-Azidomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (33) .....	27
Abb. 22: Derivatisierung des Perylenfarbstoffs 33 über kupferkatalysierte 1,3-Dipolare Cycloadditionen durch verschiedene polare oder polarisierbare Substituenten mit terminaler Alkylgruppe .....	28
Abb. 23: Derivatisierung des Perylenfarbstoffs 39 über nucleophile Substitutionsreaktionen .....	30
Abb. 24: Bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption von Perylenbisimiden durch Modifizierung der Carbonylgruppe der Imidstruktur und Erweiterung des aromatischen Systems .....	35
Abb. 25: Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2,8,10,15(1 <i>H</i> )-tetraon (47) .....	36
Abb. 26: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 47 (schwarz) sowie Absorptions- und Fluoreszenz-spektrum von 2 (rot) .....	36
Abb. 27: Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-thion-8,10,15(1 <i>H</i> )-trion (48) .....	37
Abb. 28: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 48 (schwarz) sowie Absorptions- und Fluoreszenz-spektrum von 47 (rot) .....	38
Abb. 29: Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetrazino[1,6b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-thion-9,11,16(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> )-trion (49) .....	39
Abb. 30: Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1,2,4,5-tetrazino[1,6b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2,9,11,16(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> )-tetraon (50) .....	40
Abb. 31: Synthese von 9-(1-Hexylheptyl)-1-(hexyl)-1,2,4-triazolo[1,5b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-thion-8,10,15-trion (51) .....	40
Abb. 32: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 51 (schwarz) im Vergleich zu dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 48 (rot) .....	41
Abb. 33: 1,3-Dipolare Cycloaddition eines Thioketons mit einem Diazomethanderivat .....	43
Abb. 34: 1,3-Dipolare Cycloaddition von 48 mit Diazoessigsäureethylester .....	45
Abb. 35: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 52 (schwarz) sowie Absorptions- und Fluoreszenz-spektrum von 48 (rot) und 51 (blau) .....	46
Abb. 36: 1,3-Dipolare Cycloaddition von 48 mit Trimethylsilyldiazomethan .....	47



Abb. 37: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 53 (schwarz) im Vergleich zu den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 52 (rot) und 51 (blau) .....	48
Abb. 38: Stufenweiser Prozess bei der Bildung von Assoziationskolloiden aus Tensideinzelmolekülen .....	53
Abb. 39: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion von 2 in Wasser (schwarz) sowie molekular dispers gelöst in Chloroform (blau) und Absorptionsspektrum von Bomol-4N <sup>®</sup> in Wasser (rot).....	56
Abb. 40: Absorptionsspektrum einer Nanodispersion von 6 (schwarz) und 26 (blau) in Wasser, sowie das Absorptionsspektrum von reinem Bomol-4N <sup>®</sup> in Wasser (rot).....	57
Abb. 41: Absorptionsspektrum einer Nanodispersion von 23 (rot) und 26 (schwarz) in wässriger Phase .....	59
Abb. 43: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion von 25 (schwarz) im Vergleich mit einer Nanodispersion von 2 in Wasser (rot).....	61
Abb. 44: Absorptionsspektrum von Natriumdodecylsulfat (schwarz) und Bomol-4N <sup>®</sup> (rot) sowie Nekal BX <sup>®</sup> (blau) in wässriger Lösung .....	63
Abb. 45: Eingesetzte symmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe .....	65
Abb. 46: Größenverteilung der farbstoffdotierten Assoziationskolloide (rechts) sowie Cryo-TEM-Aufnahme einer Nanodispersion von 2 (links).....	66
Abb. 47: Aufspaltung der Energieniveaus über eine <i>Excitonen-Wechselwirkung</i> nach Davydow (links) und mögliche Anordnung der elektronischen Übergangsmomente nach Förster (rechts) .....	67
Abb. 48: Absorptionsspektren verschiedener Nanodispersionen aus symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit steigender Kettenlänge der Alkylsubstituenten von 54 bis 58 .....	67
Abb. 49: Fluoreszenzspektren verschiedener Nanodispersionen aus symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit steigender Kettenlänge der Alkylsubstituenten von 55 bis 57 .....	69
Abb. 50: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Nanodispersion aus 2 in wässriger Lösung (schwarz) sowie molekular dispers gelöst in Chloroform (blau) im Vergleich zu dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 70 (rot), welches ebenfalls molekular dispers gelöst in Chloroform vorliegt.....	70
Abb. 51: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 6a bis 8a in wässriger Lösung .....	71
Abb. 52: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Nanodispersionen von 9a, 10a und 16a in wässriger Lösung ...	73
Abb. 53: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 9b, 10b und 16b in wässriger Phase .....	76
Abb. 54: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 6a und 17a in wässriger Lösung .....	77
Abb. 55: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 6b und 17b in wässriger Lösung .....	78
Abb. 56: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 10a und 20a in wässriger Lösung .....	79
Abb. 57: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 10b und 20b in wässriger Lösung .....	80
Abb. 58: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 23a und 25a in wässriger Lösung .....	82
Abb. 59: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 23b und 25b in wässriger Lösung .....	83
Abb. 60: Struktur von Perylenfarbstoff 29 .....	84
Abb. 61: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 23a und 31a in wässriger Lösung .....	85
Abb. 62: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 23b und 31b in wässriger Lösung .....	86
Abb. 63: Absorptions- und Fluoreszenzspektren farbstoffdotierter Nanodispersionen von 38.....	87
Abb. 64: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 16a und 43a in wässriger Lösung .....	89
Abb. 65: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 16b und 43b in wässriger Lösung .....	90
Abb. 66: Struktur der Perylenfarbstoffe 47 und 48.....	92
Abb. 67: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 51 als verdünnte Lösung in Chloroform (blau) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Nanodispersionen von 51a (schwarz) und 51b (rot) in wässriger Lösung .....	93
Abb. 68: Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Verdünnungsreihe von 43b in wässriger Lösung .....	95
Abb. 69: Größenverteilung der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 6a, 7a und 8a .....	97
Abb. 70: Größenverteilung der farbstoffdotierten Nanodispersionen von 9a, 10a und 16a (links) sowie von 9b, 10b und 16b (rechts) .....	98
Abb. 71: Optischer Eindruck der Nanodispersion 16a (links) im Vergleich zu der Nanodispersion 16b (rechts) .....	98
Abb. 72: Größenverteilung der in Abschnitt 2.3 besprochenen Nanodispersionen mit geringer Farbstoffkonzentration .....	99

Abb. 73: Größenverteilung der in Abschnitt 2.3 besprochenen Nanodispersionen mit hoher Farbstoffkonzentration	99
Abb. 74: Protonierung des Perylenfarbstoffs 24 im sauren Milieu .....	102
Abb. 75: Absorptionsspektrum der Nanodispersion von 24 (rechts) sowie <i>pH</i> -abhängige Fluoreszenzspektren der Nanodispersion von 24 (links) .....	102
Abb. 76: Nanodispersion von 24 in Natriumdodecylsulfat bei verschiedenen <i>pH</i> -Werten. Kreise: Fluoreszenzquantenausbeute mit Ausgleichskurve (—). .....: Optimale Annäherung nach dem Massenwirkungsgesetz. Rauten: Größe der Partikel bestimmt mit dynamischer Lichtstreuung.....	103
Abb. 77: Nanodispersionen von 24 und Natriumdodecylsulfat bei verschiedenen <i>pH</i> -Werten .....	104
Abb. 78: Absorptionsspektrum einer wässrigen Polyvinyllyllösung.....	106
Abb. 79: Synthese von 4-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ; 6,5,10 <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2yl]benzaldehyd (61) .....	106
Abb. 80: Derivatisierung des Polyvinylalkohols über eine Acetalbildung mit einem Perylenfarbstoff.....	107
Abb. 81: Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Verdünnungsreihe von 62 in wässriger Lösung .....	108
Abb. 82: Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Verdünnungsreihe von 63 in wässriger Lösung .....	109
Abb. 83: Strukturformel des Perylentrisimids 64.....	111
Abb. 84: Strukturausschnitt des Polyvinylalkohols 66 .....	112
Abb. 85: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 62, 65 und 66 in wässriger Lösung.....	112
Abb. 86: Größenverteilung einer wässrigen Lösungen von reinem Polyvinylalkohol.....	114
Abb. 87: Größenverteilung der wässrigen Lösungen von den derivatisierten Polyvinylalkoholen.....	115
Abb. 88: Synthese von Acrylsäure-5-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl]pentylester (67) .....	116
Abb. 89: Absorptionsspektren der Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der AIBN-Konzentration auf die Synthese der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere .....	117
Abb. 90: Fluoreszenzspektren der Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der AIBN-Konzentration auf die Synthese der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere .....	118
Abb. 91: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 69a und 69b in wässriger Lösung .....	119
Abb. 92: Größenverteilung der Perylen-Acrylsäure-Copolymere 68a bis 68e.....	121
Abb. 93: Größenverteilung der Perylen-Acrylsäure Copolymere von 69a und 69b .....	121

## 5.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kenngrößen von Natriumdodecylsulfat als Detergenz in wässriger Phase .....	64
Tabelle 2: Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen in wässriger Lösung nach AAV I.....	211
Tabelle 3: Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat und symmetrisch substituierten Perylenbisimiden in wässriger Lösung nach AAV II .....	212
Tabelle 4: Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat und unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden mit Hydroxylgruppe in wässriger Lösung nach AAV II.....	212
Tabelle 5: Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat und unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden mit terminalen Mehrfachbindungen in wässriger Lösung nach AAV II .....	214
Tabelle 6: Synthese fluoreszierender organischer Nanomizellen aus Natriumdodecylsulfat und unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden mit Harnstoffgruppen in wässriger Lösung nach AAV II.....	214
Tabelle 7: Synthese farbstoffdotierter Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der über kupfer-katalysierte 1,3-Dipolare Cycloadditionen erhaltenen Perylenbisimide in wässriger Phase nach AAV II.....	215
Tabelle 8: Synthese farbstoffdotierter Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und der über nucleophile Substitutionsreaktionen erhaltenen Perylenbisimide in wässriger Phase nach AAV II .....	215
Tabelle 9: Synthese farbstoffdotierter Nanodispersionen aus Natriumdodecylsulfat und bathochrom absorbierenden Perylenbisimiden in wässriger Phase nach AAV II.....	216
Tabelle 10: Synthese sukzessiv verdünnter Nanodispersionen des Perylenbisimids 43 nach AAV II.....	216
Tabelle 11: Bestimmung der Größenverteilung von farbstoffdotierten Nanodispersionen über eine Untersuchung der wässrigen Lösungen mittels dynamischer Lichtstreuung .....	217
Tabelle 12: Fluoreszenzquantenausbeute bei verschiedenen <i>pH</i> -Werten sowie Partikelgrößen bestimmung der wässrigen Lösungen mittels dynamischer Lichtstreuung .....	218
Tabelle 13: Synthese fluoreszierender Polyvinylalkohole nach AAV II.....	223
Tabelle 14: Partikelgrößenbestimmung der fluoreszierenden Polyvinylalkohole in wässriger Phase .....	224
Tabelle 15: Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der AIBN-Konzentration auf die Synthese und die optischen Eigenschaften der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere nach AAV III .....	227
Tabelle 16: Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der Farbstoffkonzentration auf die Synthese und die optischen Eigenschaften der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere nach AAV III .....	228
Tabelle 17: Partikelgrößenbestimmung der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere in wässriger Phase .....	228
Tabelle 18: Experimentelle Daten der GPC-Messungen der Perylenbisimid-Acrylsäure-Copolymere .....	228

## 5.6 Literaturverzeichnis

- [1] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, Band 2, 10. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, 1280-1284.
- [2] H. Valladas, J. Clottes, J.-M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier, N. Tisnérat-Laborde, *Nature* **2001**, *413*, 479.
- [3] M. Kardos, *Ger. Offen.* DE 276357 A, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, *12*, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, *8*, 3243.
- [4] G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* DE 1130099 B1, 24. Mai **1962**; *Chem. Abstr.* **1962**, *57*, P11346f.
- [5] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477-500.
- [6] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- [7] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- [8] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309-1343.
- [9] S. Demmig, H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 4007618.0, 10 März **1990** [*Chem. Abstr.* **1990**, *116*, P117172n].
- [10] H. Langhals, H. G. Löhmannsröben, *Appl. Phys. [Part B]* **1989**, *48*, 449-452.
- [11] S. Becker, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **2000**.
- [12] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189-1193.
- [13] P. Rajasingh, R. Cohen, E. S. Shirman, L. W. Shimon, B. Rybtchinski, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5973-5979.
- [14] H. Langhals, J. Büttner, P. Blanke, *Synthesis* **2005**, 364-366.
- [15] C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher, H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* **1985**, *320*, 361-364.
- [16] H. Tröster, *Dyes Pigm.* **1983**, *4*, 171-177.
- [17] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
- [18] K. Fuchs, H. Langhals, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **2006**, *71*, 625-634.
- [19] H. Langhals, A. Obermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 6144-6151.
- [20] H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 3703513 A1, 18. August **1988** [*Chem. Abstr.* **1988**, *109*, P212376W].
- [21] H. Langhals, B. Hock, *Immunochemical Detection of Pesticides and their Metabolites in the Water Cycle*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1995**, ISBN 3-527-27137-6 [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 24966z].
- [22] H. Langhals, W. Jona, F. Einsiedl, S. Wohnlich, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1022-1024.
- [23] G. I. Mashanov, T. A. Nenasheva, M. Peckham, J. E. Molloy, *Biochem. Soc. Trans.* **2006**, *34*, 983-988.
- [24] J. K. Jaiswal, M. S. Simon, *Nat. Chem. Biol.* **2007**, *3*, 92-98.
- [25] H. Langhals, *New. J. Chem.* **2008**, *32*, 21-23.
- [26] H. Langhals, *Anleitung Polymerpraktikum*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.
- [27] H. Jaschke, H. Bastani-Oskoui, M. Speckbacher, H. Langhals, *Eur. J. Chem.* **2005**, 4313-4321.
- [28] M. Rauscher, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- [29] A. Esterbauer, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2007**.
- [30] H. Langhals, *Ger. Pat.* 3016764, 30. April **1980** [*Chem. Abstr.* **1982**, *96*, P70417x].
- [31] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716-718 [*Chem. Abstr.* **1981**, *95*, R9816q].
- [32] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.

- [33] J. Lee, M. Kang, M. Shin, J. M. Kim, S. U. Kang, J. O. Lim, H. K. Choi, Y. G. Suh, H. G. Park, U. Oh, H. D. Kim, Y. H. Park, H. J. Ha, Y. H. Kim, A. Toth, Y. Wang, R. Tran, L. V. Pearce, D. J. Lundberg, P. M. Blumberg, *Journal of Medicinal Chemistry* **2003**, *46*, 3116-3126.
- [34] J. Hesselgesser, H. P. Ng, M. Liang, W. Zheng, K. May, J. G. Baumann, S. Monahan, I. Islam, G. P. Wie, A. Ghannam, D. D. Traub, M. Rosser, R. M. Snider, M. M. Morrissey, H. D. Perez, R. Horuk, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 15687-15692.
- [35] J. W. Hulshof, P. Casarosa, W. M. P. B. Menge, L. M. S. Kuusisto, H. van der Goot, M. J. Smit, I. J. de Esch, R. Leurs, *J. Med. Chem.* **2005**, *46*, 6461-6471.
- [36] H. G. O. Becker, *Organikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2004**, ISBN 3-527-31148-3.
- [37] L. M. Soffer, M. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1705-1709.
- [38] P. Wothers, N. Greeves, S. Warren, J. Clayden, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford **2001**, ISBN 0-19-850346-6.
- [39] M. Nabil-Aboul-Enein, *Sci. Pharm.* **2001**, *69*, 329-227.
- [40] O. S. El'tsov, *Chem. Het. Comp.* **2002**, *38*, 1331-1335.
- [41] S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.
- [42] H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641-4645.
- [43] O. Krotz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- [44] J. Lindner, R. Kollefrath, H. Langhals, *Macromol. Rep.* **1995**, *A32*, 415-423.
- [45] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 742-754, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633-645.
- [46] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2004**, ISBN 3-8274-1579-9.
- [47] X. B. Li, Q. H. Song, *Heteroatom Chemistry* **2007**, *18*, 203-207.
- [48] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [49] C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2147-2149, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2101-2103.
- [50] B. F. Straub, *Chem. Comm.* **2007**, 3868-3870.
- [51] H. Langhals, A. Obermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 6144-6151.
- [52] T. Pape, V. Langenhahn, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2005**, 5390-5392.
- [53] A. Obermeier, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2008**.
- [54] A. Szajli, J. Wölfling, E. Meinjek, R. Minorics, *Steroids* **2006**, *71*, 141-153.
- [55] N. Knouzi, M. Vaultier, R. Carrie, *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1985**, *5*, 815-819.
- [56] O. A. Schwarz, O. Rubio, A. R. Katrizky, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 939-946.
- [57] B. Kim, H. J. Kim, S. C. Han, W. S. Shin, S. Jin, J. W. Lee, *Macromol.* **2006**, *39*, 2418-2422.
- [58] H. Langhals, S. Kinzel, A. Obermeier, *PCT Int. Appl.*, 2009074675, 18. Jun **2009**
- [59] R. Hayashi, G. R. Cook, *Tett. Lett.* **2008**, *49*, 3888 - 3890.
- [60] S. Demig, T. Potrawa, H. Langhals, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733-748.
- [61] D. Hellwinkel, H. Stahl, H. G. Gaa, R. Gottfried, *Phosphorous Sulfur* **1983**, *18*, 121-124; *Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 226-233.
- [62] S. Dähne, U. Resch-Genger, O. S. Wolfbeis, *Near-Infrared Dyes for High Technology Applications*, NATO ASI Series, 3. High Technology-Vol 52, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1998**, ISBN 0-7923-51010.

- [63] H. Langhals, S. Poxleitner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 797-800.
- [64] H. Langhals, J. Büttner, P. Blanke, *Synthesis*, **2005**, 364-366.
- [65] Y. Zhao, W. M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7047-7050.
- [66] M. Tian, S. Tatsura, M. Furuki, I. Iwasa, L. S. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 124, 348-349.
- [67] H. Langhals, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4422-4424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 348-349.
- [68] W. König, *J. Prakt. Chem.* **1925**, 112, 1-36.
- [69] W. Ismailsky, *Dissertation*, Universität Dresden, **1913**.
- [70] H. Langhals, R. El-Shistawy, P. v. Unold, M. Rauscher, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4642-4645.
- [71] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- [72] F. J. Cespedes-Guirao, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, A. Sastre-Santos, F. Fernandez-Lazaro, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 16, 5871-5880.
- [73] I. Lukac, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3524-3528.
- [74] H. Langhals, H. Bastani-Oskouei, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 597-602.
- [75] H. Langhals, S. Sprenger, M.-T. Brandherm, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 481-486.
- [76] S. Nakamura, A. Murakami, M. Irie, M. Adachi, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1141.
- [77] A. Schönberg, D. Cernik, W. Urban, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 2577-2581.
- [78] R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9679-9685.
- [79] R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14425-14434.
- [80] G. Mloston, R. Huisgen, *Heterocycles* **1985**, 23, 2207-2210.
- [81] G. Mloston, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta.* **1992**, 75, 1825-1833.
- [82] R. Sustmann, K. Polborn, H. Giera, G. Mloston, R. Huisgen, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1519-1531.
- [83] H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2479-2480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 2427-2428.
- [84] H. Mayr, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 1807-1821.
- [85] W. Herbst, K. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente; Herstellung, Eigenschaften und Anwendung*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **1995**, ISBN 3527287442.
- [86] H. Schott, D. v. Cunov, H. Langhals, *Biochim. Biophys. Acta.* **1992**, 1110, 151-157.
- [87] R. A. Schwendener, T. Trüb, H. Schott, H. Langhals, R. F. Barth, P. Groscurth, H. Hengartner, *Biochim. Biophys. Acta.* **1990**, 1026, 69-79.
- [88] H. Christenson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1984**, 80, 1933-1946.
- [89] H. D. Dörfner, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin **2002**, ISBN 978-3-540-42547-2.
- [90] E. W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Method and some Applications*, Clarendon Press, Oxford **1993**, ISBN 978-0-198-53942-1.
- [91] D. Löf, K. Schillen, B. Jönsson, A. Evilevitch, *Phys. Rev.* **2007**, 76, 011914.
- [92] H. Kiel, *Diplomarbeit*, Technische-Universität Ilmenau, **2004**.
- [93] N. Roussel, T. N. H. Nguyen, P. Coussot, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 114502-1 - 114502-4.
- [95] a) A. S. Davydov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **1948**, 18, 210-218; [*Chem. Abstr.* **1949**, 43, 4575f]; b) A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitation* (Hrsg.: H. Kasha, M. Oppenheimer, Jr), McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [96] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371-392.
- [97] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.

- [98] Th. Förster, *Pure Appl. Chem.* **1962**, *4*, 121-134.
- [99] E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009-110.
- [100] M. Rauscher, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- [101] H. Langhals, R. Ismael, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1915-1917.
- [102] A. Vogel, *Vogels Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4. Aufl., Longman Harlow, **1991**, ISBN-13 978-0470206089
- [103] H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110-2116.
- [104] A. Patist, S. Oh, R. Leung, D. Shah, *Colloids and Surfaces, A: Physiochemical and Engineering Aspects* **2001**, *176*, 3-16; *Chem. Abstr.* **2000**, *134*, 152923.
- [105] M. A. Gauthier, M. I. Gibson, H. A. Klock, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7890-7916, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 48-58.
- [106] H. Langhals, T. Becherer, J. Lindner, A. Obermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4328-4336.
- [107] T. Foerster, *Chem. Abstr.* **1974**, *41*, 36668.
- [108] L. Berti, I. L. Medintz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4676-4502, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4562-4588.
- [109] Y. He, Z.-H. Kang, Q. Li, C. H. A. Tsang, S.-T. Lee, *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 128-132, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 3469-3472.
- [110] A. Obermeier, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**
- [111] H. Langhals, A. Obermeier, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [112] H. Langhals, A. Esterbauer, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [113] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1229-1244.

## LEBENS LAUF

### PERSÖNLICHE DATEN

---

Name:	Tim Pust
Geburtsdatum:	05.02.1980
Geburtsort:	München
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

### BERUFSERFAHRUNG

---

03/2007 – 12/2009	<p>Ludwig-Maximilians-Universität, München Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heinz Langhals</p> <p>Administrative Aufgaben im Arbeitskreis von Prof. Dr. Heinz Langhals</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• System- und Netzwerkadministrator</li><li>• Betreuung des Polymerpraktikums</li><li>• Messeauftritte (Analytica 08, Hannover 09, Achema 09)</li></ul>
-------------------	---

### PROMOTION

---

12/2009	<p>Ludwig-Maximilians-Universität, München Promotion Chemie</p> <p>Note der Dissertation: „sehr gut“ (1.0) Note der Mündlichen Prüfung: „sehr gut“ (1.0) Gesamturteil: „magna cum laude“</p>
03/2007 – 12/2009	<p>Ludwig-Maximilians-Universität, München Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heinz Langhals, Thema: „Lipophile fluoreszierende Nanopartikel in hydrophiler Phase“</p>

### STUDIUM

---

12/2006	<p>Ludwig-Maximilians-Universität, München Diplom Chemie Gesamturteil: „sehr gut“ (1.3)</p> <p>Wahlpflichtfach:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Makromolekulare und Polymerchemie</li><li>• Farbstoffchemie</li></ul>
03/2002 – 12/2006	<p>Ludwig-Maximilians-Universität, München Hauptstudium Chemie</p>



## Anhang

---

11/2002	Ludwig-Maximilians-Universität, München Vordiplom Chemie
09/2000 – 11/2002	Ludwig-Maximilians-Universität, München Grundstudium Chemie

## ZIVILDIENTST

---

09/1999 – 07/2000	Universitätsklinikum Großhadern, München HNO-Polyklinik
-------------------	--

## SPRACHEN

---

Englisch	(fließend in Wort und Schrift)
Italienisch	(gute mündliche und schriftliche Kenntnisse)
Französisch	(gute mündliche und schriftliche Kenntnisse)

## FORTBILDUNGEN

---

Wahlfach Patentrecht	(10/2004 – 01/2005)
Marketing und Vertrieb	(04/2008 – 07/2008)
Projektmanagement	(10/2008)
Messeseminar	(10/2008)

## TECHNISCHES UMFELD

---

System- und Netzwerkadministrator
MS Office (Word , Excel, Power Point, Access)

## PUBLIKATIONEN UND PATENTANMELDUNGEN

---

- [1] H. Langhals, T. Pust, „Micellare Nano-Fluoreszenzindikatoren“,  
DE 102009050798.1 27.10. 2009
- [2] H. Langhals, T. Pust, „Lichtgetriebene supramolekulare Nanomaschinen in wässriger Phase“,  
DE 102009008661.7 12.02.2009
- [3] H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, „FRET in orthogonal gestellten  
Bichromophoren: Stark fluoreszierende, breitbandabsorbierende Farbstoffe“,  
DE 102007058711.4 06.12.2007
- [4] H. Langhals, T. Pust, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 1-4.
- [5] H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.